

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 settembre 1907.*

~~~~~

**Matematica.** — *Sulla integrazione dell'equazione  $\Delta^4 V = 0$ .*  
Nota del Corrispondente GIUSEPPE LAURICELLA.

Nella mia Nota: *Sulle equazioni della deformazione delle piastre elastiche cilindriche* <sup>(1)</sup> annunciavo, or sono due anni, di avere dimostrata l'esistenza dell'integrale dell'equazione  $\Delta^4 V = 0$  per dati valori al contorno della funzione incognita e della sua derivata normale. Quella dimostrazione si fondava su di un *teorema di equivalenza*, il quale mostra che il problema enunciato equivale al problema dell'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie, in un caso speciale riguardo al valore del parametro di elasticità, il quale però non rientra in quelli di isotropia; e si fondava ancora su di un teorema già da diversi anni enunciato dai sigg. Cosserat <sup>(2)</sup>, che io dimostravo per mezzo di ripetute *approssimazioni successive*.

Venuto a conoscenza dei risultati di Fredholm sulle *equazioni integrali* e sul *problema di Dirichlet*, pensai di profittarne per togliere dalla mia dimostrazione alcune restrizioni sulla natura del contorno del campo e delle funzioni arbitrarie, ed ancora per semplificare alcuni ragionamenti, che quel metodo di approssimazioni successive richiedeva; ed a tal uopo ritirai la mia Memoria manoscritta dalla redazione degli Annali di Matematica.

(<sup>1</sup>) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem., serie 5ª.

(<sup>2</sup>) Marcolongo, *Teoria dell'equilibrio dei corpi elastici*, pag. 239 (Manuali Hoepli).

Mentre ero dietro ad effettuare le dette modificazioni, riuscii a trovare una nuova dimostrazione diretta, analoga a quella di Fredholm relativa al *problema di Dirichlet* ed a quella mia relativa al problema dell'equilibrio di elasticità; sicchè abbandonai la vecchia dimostrazione, veramente laboriosa, e scrissi la nuova, la quale sarà quanto prima pubblicata.

In una Nota dello scorso anno, il Fredholm <sup>(1)</sup> dimostra che gli integrali delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi, per dati spostamenti in superficie, sono funzioni meromorfe del parametro di elasticità. Questo importante risultato permette, in virtù del menzionato *teorema di equivalenza*, di dimostrare ancora con semplicità il teorema di esistenza dell'integrale dell'equazione  $\Delta^4 V = 0$ , applicando il metodo indiretto che avevo ideato dapprima.

Nella presente Nota espongo appunto questa dimostrazione (indiretta); e mostro, mediante un esempio, come il detto *teorema di equivalenza* possa servire a costruire effettivamente la funzione  $V$ , tutte le volte che si conoscono le formole di risoluzione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi.

Potrei limitarmi ad applicare qui senz'altro l'enunciato teorema di Fredholm sull'elasticità; tuttavia credo opportuno riprodurre per disteso gli eleganti ragionamenti di Fredholm, partendo dalle mie equazioni funzionali dell'elasticità <sup>(2)</sup>, al fine di aggiungere qualche utile dettaglio.

Il prof. Marcolongo in una recente Nota <sup>(3)</sup> ripete pure i ragionamenti di Fredholm, che estende ancora al caso dei campi infiniti, partendo da equazioni integrali, le quali coincidono appunto con le mie <sup>(4)</sup>; ma senza quei dettagli, che a me sembrano convenienti <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Solution d'un problème fondamental de la théorie de l'élasticité*, Arkiv för matematik, astronomi och fysik, Bd. 2, n. 28.

<sup>(2)</sup> Quelle del Fredholm mi sembrano meno semplici.

<sup>(3)</sup> *La teoria delle equazioni integrali e le sue applicazioni alla fisica-matematica*, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem.

<sup>(4)</sup> Le formole, che suggeriscono tali equazioni, erano state da me ottenute, a un di presso nel modo accennato dal prof. Marcolongo nella sua Nota, nella mia *tesi di abilitazione* (Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, form. (8), pag. 87), dove me ne servivo per estendere il *metodo di Neumann* all'elasticità. Recentemente (v. *Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica*, Il Nuovo Cimento, serie 5<sup>a</sup>, vol. XIII) le ho dedotte, introducendo il concetto di *pseudo-tensioni*, per potere dimostrare che il determinante delle equazioni integrali (almeno nei casi di isotropia) è diverso da zero.

<sup>(5)</sup> Nella sua Nota il prof. Marcolongo dice che è impossibile che il determinante delle equazioni integrali dell'elasticità nei casi di isotropia sia nullo. Il Fredholm nella sua Nota non dice questo esplicitamente. Ad ogni modo tale verità non risulta dai ragionamenti del Fredholm, nè da quelli del Marcolongo. Similmente non si può asserire (a meno che non si faccia uso del concetto di *pseudo-tensioni* o di altri criteri) che quando il determinante è uguale a zero, ossia quando le equazioni integrali omogenee ammettono soluzioni diverse da zero, si hanno soluzioni fondamentali o eccezionali.



1. Indichiamo con  $\sigma$  una superficie chiusa, con  $S$  lo spazio finito da essa limitato, con  $n$  la normale nei punti di  $\sigma$ ; e fissiamo per direzione positiva di  $n$  quella rivolta verso il campo  $S$ . Supponiamo poi che la superficie  $\sigma$  soddisfaccia alle seguenti condizioni:

1°. Ammetta un piano tangente determinato in ogni suo punto, variabile con continuità al variare con continuità del punto di contatto;

2°. Esista un numero fisso positivo  $\alpha$  tale che, indicando con  $\widehat{nn'}$  l'angolo formato dalle direzioni positive delle normali  $n, n'$  in due punti qualsiasi  $p, p'$  di  $\sigma$  e con  $r'$  il vettore  $\overline{pp'}$ , si abbia:

$$\widehat{nn'} < \alpha r'.$$

Riferiamo i punti dello spazio ad una terna di assi cartesiani ortogonali; e indichiamo con  $r$  il vettore che congiunge due punti qualsiasi dello spazio, le cui coordinate siano rispettivamente  $x, y, z$ ;  $\xi, \eta, \zeta$ . Finalmente si ponga:

$$\begin{aligned} \Delta^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \quad \Delta^4 = \Delta^2(\Delta^2), \\ \frac{d}{dn} &= \frac{\partial}{\partial x} \cos \widehat{nx} + \frac{\partial}{\partial y} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial}{\partial z} \cos \widehat{nz}, \end{aligned}$$

supponendo nella terza formola (derivata normale) che il punto  $(x, y, z)$  sia su  $\sigma$  e che  $n$  sia la normale in questo punto.

2. Osserviamo che, quando di una funzione  $V$  sono dati nei punti di  $\sigma$  i suoi valori e quelli della sua derivata normale, si possono subito ottenere i valori di  $\frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial z}$  negli stessi punti di  $\sigma$ , supposto che queste derivate esistano. Infatti, considerato su  $\sigma$  un sistema ortogonale  $(\alpha, \beta)$ , si può scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dn} &= \frac{\partial V}{\partial x} \cos \widehat{nx} + \frac{\partial V}{\partial y} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial V}{\partial z} \cos \widehat{nz}, \\ \frac{\partial V}{\partial \alpha} &= \frac{\partial V}{\partial x} \cos \widehat{\alpha x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cos \widehat{\alpha y} + \frac{\partial V}{\partial z} \cos \widehat{\alpha z}, \\ \frac{\partial V}{\partial \beta} &= \frac{\partial V}{\partial x} \cos \widehat{\beta x} + \frac{\partial V}{\partial y} \cos \widehat{\beta y} + \frac{\partial V}{\partial z} \cos \widehat{\beta z}; \end{aligned}$$

ed in queste equazioni il determinante delle incognite  $\frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial z}$  è uguale ad 1.

Viceversa se di una funzione  $V$  sono dati su  $\sigma$  i valori di  $\frac{\partial V}{\partial x}, \frac{\partial V}{\partial y}$ ,

$\frac{\partial V}{\partial z}$ , si possono subito determinare negli stessi punti di  $\sigma$  i valori di  $\frac{dV}{dn}$  e, a meno di una costante, quelli di  $V$ .

Di qui segue che al problema di determinare una funzione  $V$  dei punti del campo  $S$ , la quale soddisfaccia alle equazioni:

$$(1) \text{ (nei punti di } S) \Delta^2 V = 0, \text{ (nei punti di } \sigma) V = f_1(\alpha, \beta), \frac{dV}{dn} = f_2(\alpha, \beta),$$

con  $f_1(\alpha, \beta)$ ,  $f_2(\alpha, \beta)$  funzioni finite e continue, arbitrariamente date, delle quali la prima abbia le derivate prime finite e continue, si può sostituire l'altro problema di determinare una funzione  $V_1$  dei punti del campo  $S$ , la quale soddisfaccia alle equazioni:

$$(1)_1 \quad \begin{cases} \text{(nei punti di } S) \Delta^2 V_1 = 0, \\ \text{(nei punti di } \sigma) \frac{\partial V_1}{\partial x} = u_\sigma, \frac{\partial V_1}{\partial y} = v_\sigma, \frac{\partial V_1}{\partial z} = w_\sigma, \end{cases}$$

dove si è posto:

$$u_\sigma = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad v_\sigma = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad w_\sigma = \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Infatti, determinato in un modo qualsiasi un integrale  $V$ , di queste equazioni, questo differirà dall'integrale  $V$  delle equazioni (1) per una costante additiva, la quale si potrà determinare tenendo conto del valore di  $f_1(\alpha, \beta)$  in un punto qualsiasi di  $\sigma$ .

3. Se  $V_1$  è integrale delle equazioni (1)<sub>1</sub>, posto:

$$u = \frac{\partial V_1}{\partial \xi}, \quad v = \frac{\partial V_1}{\partial \eta}, \quad w = \frac{\partial V_1}{\partial \zeta}, \quad \theta = \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} = \Delta^2 V_1,$$

risulterà:

$$(1)_2 \quad \begin{cases} \text{(nei punti di } S) \begin{cases} \Delta^2 u - \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, & \Delta^2 v - \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0, & \Delta^2 w - \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0, \\ \Delta^2 \theta = 0, \end{cases} \\ \text{(nei punti di } \sigma) u = u_\sigma, v = v_\sigma, w = w_\sigma, \end{cases}$$

nelle quali  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$  sono rispettivamente i valori nei punti di  $\sigma$  delle derivate prime rapporto a  $\xi, \eta, \zeta$  di una medesima funzione.

Viceversa supponiamo che le funzioni  $u, v, w$  formino un sistema di integrali delle equazioni (1)<sub>2</sub>, nelle quali  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$  siano rispettivamente i valori nei punti di  $\sigma$  delle derivate prime rapporto a  $\xi, \eta, \zeta$  di una medesima funzione  $V_2(\xi, \eta, \zeta)$ .

Posto:

$$\tau_1 = \frac{\partial w}{\partial \eta} - \frac{\partial v}{\partial \zeta}, \quad \tau_2 = \frac{\partial u}{\partial \zeta} - \frac{\partial w}{\partial \xi}, \quad \tau_3 = \frac{\partial v}{\partial \xi} - \frac{\partial u}{\partial \eta},$$



risulterà dalle (1)<sub>2</sub>:

$$(2) \quad \frac{\partial \tau_2}{\partial \xi} - \frac{\partial \tau_3}{\partial \eta} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \tau_3}{\partial \xi} - \frac{\partial \tau_1}{\partial \zeta} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \tau_1}{\partial \eta} - \frac{\partial \tau_2}{\partial \xi} = 0;$$

e quindi esisterà una funzione  $U(\xi, \eta, \zeta)$  tale che:

$$(3) \quad \tau_1 = \frac{\partial U}{\partial \xi} \quad , \quad \tau_2 = \frac{\partial U}{\partial \eta} \quad , \quad \tau_3 = \frac{\partial U}{\partial \zeta}.$$

Dalle (2) si ha ancora, integrando per parti,

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= - \int_S \left\{ u \left( \frac{\partial \tau_2}{\partial \xi} - \frac{\partial \tau_3}{\partial \eta} \right) + v \left( \frac{\partial \tau_3}{\partial \xi} - \frac{\partial \tau_1}{\partial \zeta} \right) + w \left( \frac{\partial \tau_1}{\partial \eta} - \frac{\partial \tau_2}{\partial \xi} \right) \right\} dS = \\ &= \int_S (\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2) dS + \int_\sigma \{ u_\sigma (\tau_2 \cos \hat{n}z - \tau_3 \cos \hat{n}y) + \\ &\quad + v_\sigma (\tau_3 \cos \hat{n}x - \tau_1 \cos \hat{n}z) + w_\sigma (\tau_1 \cos \hat{n}y - \tau_2 \cos \hat{n}x) \} d\sigma; \end{aligned} \right.$$

e dalle (3), pure integrando per parti,

$$\begin{aligned} & \int_\sigma \{ u_\sigma (\tau_2 \cos \hat{n}z - \tau_3 \cos \hat{n}y) + v_\sigma (\tau_3 \cos \hat{n}x - \tau_1 \cos \hat{n}z) + \\ & \quad + w_\sigma (\tau_1 \cos \hat{n}y - \tau_2 \cos \hat{n}x) \} d\sigma = \\ &= \int_\sigma \left\{ \frac{\partial V_2}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial y} \cos \hat{n}z - \frac{\partial U}{\partial z} \cos \hat{n}y \right) + \frac{\partial V_2}{\partial y} \left( \frac{\partial U}{\partial z} \cos \hat{n}x - \frac{\partial U}{\partial x} \cos \hat{n}z \right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial V_2}{\partial z} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \cos \hat{n}y - \frac{\partial U}{\partial y} \cos \hat{n}x \right) \right\} d\sigma = \\ &= - \int_S \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \xi} \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) - \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \xi} \frac{\partial U}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \eta} \frac{\partial U}{\partial \xi} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \eta} \frac{\partial U}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \xi} \frac{\partial U}{\partial \xi} \right) - \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial V_2}{\partial \xi} \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \right\} dS = \\ &= 0; \end{aligned}$$

quindi risulta dalla (4):

$$\int_S (\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2) dS = 0;$$

donde:

$$(\text{nei punti di } S) \quad \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 0,$$

ossia:

$$(\text{nei punti di } S) \quad \frac{\partial w}{\partial \eta} = \frac{\partial v}{\partial \xi} \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial \xi} = \frac{\partial w}{\partial \xi} \quad , \quad \frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{\partial u}{\partial \eta}.$$

Di qui segue l'esistenza di una funzione  $V_1(\xi, \eta, \zeta)$  tale che:

$$u = \frac{\partial V_1}{\partial \xi} \quad , \quad v = \frac{\partial V_1}{\partial \eta} \quad , \quad w = \frac{\partial V_1}{\partial \zeta} ;$$

e così otteniamo per la  $V_1(\xi, \eta, \zeta)$ , in virtù delle  $(1)_2$ ,  
(nei punti di S)  $\Delta^4 V_1 = 0$ ,

$$(\text{nei punti di } \sigma) \quad \frac{\partial V_1}{\partial x} = u_\sigma \quad , \quad \frac{\partial V_1}{\partial y} = v_\sigma \quad , \quad \frac{\partial V_1}{\partial z} = w_\sigma .$$

Riepilogando si ha che *l'integrazione delle equazioni  $(1)_1$  equivale all'integrazione delle equazioni  $(1)_2$ .*

4. È noto il teorema di unicità relativo alle equazioni (1), questo teorema allora varrà (a meno di una costante addittiva) per le equazioni  $(1)_1$ , e, in virtù del precedente teorema di equivalenza, varrà ancora per le equazioni  $(1)_2$ , ossia si avrà che *il sistema integrale delle equazioni  $(1)_2$  è pienamente determinato.*

5. Ciò premesso, si considerino le equazioni:

$$(\text{nei punti di S}) \quad \Delta^2 u + k \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad , \quad \Delta^2 v + k \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \quad , \quad \Delta^2 w + k \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0 ;$$

$$(\text{nei punti di } \sigma) \quad u = u_\sigma \quad , \quad v = v_\sigma \quad , \quad w = w_\sigma ,$$

nelle quali  $k$  rappresenta un parametro indipendente da  $\xi, \eta, \zeta$ , e  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$  sono tre funzioni *finite e continue* dei punti di  $\sigma$ .

Queste sono le equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi, e danno per  $k \neq -1$ :

$$(\text{nei punti di S}) \quad \Delta^2 \theta = 0 ,$$

la quale per  $k = -1$  non è una conseguenza delle precedenti. Se noi alle precedenti equazioni aggiungiamo quest'ultima, otterremo le equazioni:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\text{nei punti di S}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta^2 u + k \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad , \quad \Delta^2 v + k \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 , \\ \Delta^2 w + k \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0 \quad , \quad \Delta^2 \theta = 0 ; \end{array} \right. \\ (\text{nei punti di } \sigma) \quad u = u_\sigma \quad , \quad v = v_\sigma \quad , \quad w = w_\sigma . \end{array} \right.$$

*Queste equazioni, nel caso particolare in cui le funzioni finite e continue  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$  sono rispettivamente i valori nei punti di  $\sigma$  delle derivate prime rapporto a  $\xi, \eta, \zeta$  di una medesima funzione  $V_2(\xi, \eta, \zeta)$ , coincidono per  $k = -1$  con le  $(1)_2$ .*



È noto il teorema di unicità delle equazioni (5) per  $k > -1$ . Al § 4 abbiamo dimostrato questo teorema anche per  $k = -1$ ; quindi il sistema integrale delle equazioni (5) per  $k \geq -1$  è pienamente determinato.

Quest'ultimo teorema si può enunciare dicendo che le equazioni (5) per  $k \geq -1$  e per  $u_\sigma = v_\sigma = w_\sigma = 0$  non ammettono soluzione alcuna diversa da zero (soluzione fondamentale o eccezionale).

6. Ora si considerino le equazioni integrali:

$$(6) \begin{cases} \varphi(\alpha', \beta'; \lambda) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) \cdot \varphi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma = u_{\sigma}(\alpha', \beta'), \\ \psi(\alpha', \beta'; \lambda) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X''_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) \cdot \varphi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma = v_{\sigma}(\alpha', \beta'), \\ \chi(\alpha', \beta'; \lambda) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X'''_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) \cdot \varphi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma = w_{\sigma}(\alpha', \beta'), \end{cases}$$

nelle quali si è posto:

$$\lambda = \frac{k}{2+k},$$

$$\begin{aligned} X'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) &= \frac{2}{2+k} \frac{d \frac{1}{r'}}{dn} + \frac{3k}{2+k} \left( \frac{\partial r'}{\partial x} \right)^2 \frac{d \frac{1}{r'}}{dn} = \\ &= \frac{d \frac{1}{r'}}{dn} + \lambda \left\{ 3 \left( \frac{\partial r'}{\partial x} \right)^2 - 1 \right\} \frac{d \frac{1}{r'}}{dn}, \end{aligned}$$

$$Y'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) = \frac{3k}{2+k} \frac{\partial r'}{\partial x} \frac{\partial r'}{\partial y} \frac{d \frac{1}{r'}}{dn} = 3\lambda \frac{\partial r'}{\partial x} \frac{\partial r'}{\partial y} \frac{d \frac{1}{r'}}{dn},$$

.....

essendo  $r'$  il vettore congiungente i due punti  $p \equiv (x, y, z) \equiv (\alpha, \beta)$ ,  $p' \equiv (x', y', z') \equiv (\alpha', \beta')$  della superficie  $\sigma$ , ed  $n$  la normale in  $p$ .

Il sistema (6) è lo stesso del sistema (1), al Cap. IV della mia citata Memoria del Nuovo Cimento, e, come fu ivi dimostrato, si possono ad esso applicare i noti teoremi di Fredholm sulle equazioni integrali.

Intanto dal fatto che per  $k = \lambda = 0$  e per  $u_{\sigma} = v_{\sigma} = w_{\sigma} = 0$  le equazioni (6) non ammettono soluzione alcuna diversa da zero <sup>(1)</sup>, risulta che il determinante  $D(\lambda)$  del sistema (6) per  $k = \lambda = 0$  è diverso da zero; quindi esso non è identicamente nullo; e poichè rappresenta una funzione

(1) Cfr. ad es. mia cit. Memoria, Cap. III, § 4.

olomorfa di  $\lambda$  <sup>(1)</sup>, si avrà che le radici dell'equazione:

$$(7) \quad D(\lambda) = 0$$

nel caso che siano in numero infinito, ammettono sul piano della variabile complessa il solo punto limite  $\lambda = \infty$ .

La soluzione del sistema (6) avrà dunque la forma <sup>(1)</sup>:

$$\varphi(\alpha, \beta; \lambda) = \frac{\Phi(\alpha, \beta; \lambda)}{D(\lambda)}, \quad \psi(\alpha, \beta; \lambda) = \frac{\Psi(\alpha, \beta; \lambda)}{D(\lambda)},$$

$$\chi(\alpha, \beta; \lambda) = \frac{X(\alpha, \beta; \lambda)}{D(\lambda)},$$

con  $\Phi(\alpha, \beta; \lambda)$ ,  $\Psi(\alpha, \beta; \lambda)$ ,  $X(\alpha, \beta; \lambda)$  funzioni finite e continue dei punti di  $\sigma$  ed olomorfe rispetto a  $\lambda$  <sup>(1)</sup>, che soddisfano alle equazioni integrali:

$$(6)_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(\alpha', \beta'; \lambda) + \\ + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X'_{\sigma}(\alpha, \beta; \alpha', \beta'; \lambda) \cdot \Phi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma = D(\lambda) \cdot u_{\sigma}(\alpha', \beta'), \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

7. Ciò premesso, si ponga:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} P(\xi, \eta, \zeta; \lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X'_{\sigma} \cdot \Phi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma, \\ Q(\xi, \eta, \zeta; \lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X''_{\sigma} \cdot \Phi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma, \\ \dots, \end{array} \right.$$

dove:

$$X'_{\sigma} = \frac{2}{2+k} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} + \frac{3k}{2+k} \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \frac{d\frac{1}{r}}{dn}, \quad Y'_{\sigma} = \frac{3k}{2+k} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d\frac{1}{r}}{dn}, \dots$$

Risulta facilmente:

$$(9) \quad \begin{aligned} \Theta(\xi, \eta, \zeta; \lambda) &= \frac{\partial P}{\partial \xi} + \frac{\partial Q}{\partial \eta} + \frac{\partial R}{\partial \zeta} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \frac{2}{2+k} \Sigma \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cdot \Phi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma = \\ &= \frac{1-\lambda}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cdot \Phi(\alpha, \beta; \lambda) d\sigma; \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Fredholm, *Sur une nouvelle méthode pour la résolution du problème de Dirichlet* (Ofversit of Kongl. Vetenskap Akademiens Förhandlingar, 1900, n. 1; Stokholm).





Allora si potrà scrivere:

$$D(\lambda) = (\lambda - \lambda')^{t+1} \cdot D_1(\lambda) \quad , \quad D_1(\lambda') \neq 0.$$

Supponiamo che il valore  $\lambda'$  sia tale che per il corrispondente valore  $k'$  di  $k$  non esistano *soluzioni eccezionali* delle equazioni (5), ossia che  $\lambda'$ , o il corrispondente  $k'$ , non sia un *valore eccezionale*. Allora dalle (10), (11), (12), (7), risulterà in tutto il campo S:

$$P(\xi, \eta, \zeta; \lambda') = Q(\xi, \eta, \zeta; \lambda') = R(\xi, \eta, \zeta; \lambda') = \Theta(\xi, \eta, \zeta; \lambda') = 0;$$

e quindi, facendo nelle (13)  $i=1$ , otterremo ancora in tutto il campo S per  $\lambda = \lambda'$ :

$$\frac{\partial P}{\partial \lambda} = \frac{\partial Q}{\partial \lambda} = \frac{\partial R}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda} = 0.$$

Seguitando a fare uso delle (13), con riguardo alle  $(7)_1$ , otterremo così in tutto il campo S per  $\lambda = \lambda'$ :

$$\frac{\partial^i P}{\partial \lambda^i} = \frac{\partial^i Q}{\partial \lambda^i} = \frac{\partial^i R}{\partial \lambda^i} = \frac{\partial^i \Theta}{\partial \lambda^i} = 0; \quad (i = 0, 1, 2, \dots, t)$$

e quindi si potrà scrivere:

$$(14) \quad \begin{cases} P = (\lambda - \lambda')^{t+1} \cdot P_1, & Q = (\lambda - \lambda')^{t+1} \cdot Q_1, \\ R = (\lambda - \lambda')^{t+1} \cdot R_1, & \Theta = (\lambda - \lambda')^{t+1} \cdot \Theta_1, \end{cases}$$

con  $P_1, Q_1, R_1, \Theta_1$  funzioni di  $\xi, \eta, \zeta, \lambda$  della medesima natura di  $P, Q, R, \Theta$ .

Le funzioni  $P_1, Q_1, R_1, \Theta_1$ , come risulta dalle (9), (10), (11), (12) dividendo per  $(\lambda - \lambda')^{t+1}$ , soddisfano alle equazioni:

$$(13)_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(nei punti di S)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta^2 P_1 + k \frac{\partial \Theta_1}{\partial \xi} = 0, \Delta^2 Q_1 + k \frac{\partial \Theta_1}{\partial \eta} = 0, \Delta^2 R_1 + k \frac{\partial \Theta_1}{\partial \zeta} = 0 \\ \Theta_1 = \frac{\partial P_1}{\partial \xi} + \frac{\partial Q_1}{\partial \eta} + \frac{\partial R_1}{\partial \zeta}, \Delta^2 \Theta_1 = 0; \end{array} \right. \\ \text{(nei punti di } \sigma) \quad P_1 = D_1(\lambda) \cdot u_\sigma, \quad Q_1 = D_1(\lambda) \cdot v_\sigma, \quad R_1 = D_1(\lambda) \cdot w_\sigma, \end{array} \right.$$

per qualunque valore finito di  $\lambda$ , ossia per qualunque valore di  $k$  diverso da  $-2$ .

Questo risultato vale anche quando, essendo il valore  $\lambda'$  *eccezionale*, le funzioni  $P, Q, R, \Theta$  abbiano eventualmente la forma (14).

9. Da quanto precede risulta che *le funzioni*:

$$u(\xi, \eta, \zeta; \lambda) = \frac{P}{D}, \quad v(\xi, \eta, \zeta; \lambda) = \frac{Q}{D}, \quad w(\xi, \eta, \zeta; \lambda) = \frac{R}{D}$$



sono funzioni meromorfe di  $\lambda$ , le quali, per tutti i valori di  $k$  per cui non hanno un polo, sono finite e continue in tutto il campo  $S$  (i punti di  $\sigma$  inclusi), hanno le derivate rispetto a  $\xi, \eta, \zeta$  finite e continue in qualunque campo interno al campo  $S$ , e soddisfano alle equazioni (5). Esse possono avere poli solo per valori eccezionali di  $k$ , i quali, nel caso che siano in numero infinito, avranno per unico valore limite il valore  $k = -2$ . In ogni caso nessun valore eccezionale può appartenere al campo  $-1, \infty$ .

Questo teorema, nel caso particolare in cui le  $u_\sigma, v_\sigma, w_\sigma$  sono rispettivamente i valori nei punti di  $\sigma$  delle derivate prime rapporto a  $\xi, \eta, \zeta$  di una medesima funzione, ci dimostra per  $k = -1$  l'esistenza degli integrali regolari delle equazioni (1)<sub>2</sub>; e così risulta dimostrata l'esistenza dell'integrale regolare delle equazioni (1).

10. Le condizioni poste in principio sulla natura della superficie  $\sigma$  si sono introdotte per dimostrare il precedente teorema relativo agli integrali delle equazioni (5). Qualunque sia la superficie  $\sigma$ , tutte le volte che, in un modo qualsiasi, si conoscono le formole che danno gli integrali delle equazioni (5), il procedimento generale, indicato nei §§ 2, 3, ci dà il mezzo di risolvere il problema dell'integrazione dell'equazione  $\Delta^4 V = 0$  con quadrature.

Così, ad esempio, nel caso della sfera di raggio  $R$  gli integrali delle equazioni (5) per  $k = -1$  sono (1):

$$\begin{aligned} u(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_{\sigma} \left\{ \frac{u_{\sigma}}{r^3} - \frac{1}{2\varrho^2} \Sigma u_{\sigma} \int_0^{\varrho} \varrho \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left( \frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma, \\ v(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{R^2 - \varrho^2}{4\pi R} \int_{\sigma} \left\{ \frac{v_{\sigma}}{r^3} - \frac{1}{2\varrho^2} \Sigma u_{\sigma} \int_0^{\varrho} \varrho \frac{\partial^2}{\partial \xi \partial \eta} \left( \frac{R^2 - \varrho^2}{r^3} \right) d\varrho \right\} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

essendo l'origine degli assi nel centro della sfera e  $\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ .

Ponendo in queste formole:

$$u_{\sigma} = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad v_{\sigma} = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad w_{\sigma} = \frac{\partial V}{\partial z}$$

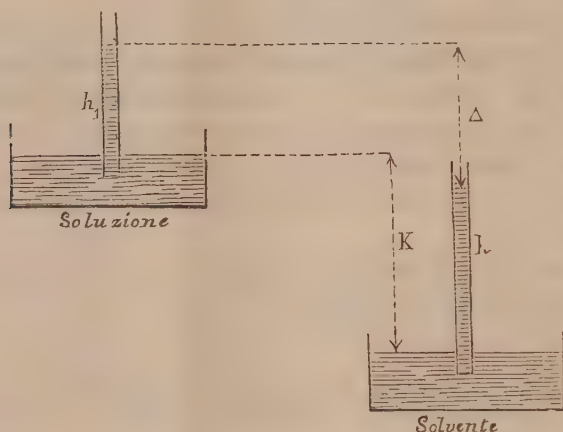
ed eseguendo le opportune quadrature, si ritrova la nota formola che dà l'integrale  $V$  delle equazioni (1) per il caso della sfera (2).

(1) Lauricella, *Sulla deformazione di una sfera elastica*, ecc. (Annali di Matematica, vol. VI, serie 3<sup>a</sup>).

(2) Volterra, *Osservazioni sulla Nota precedente del prof. Lauricella e sopra una Nota di analogo argomento dell'ing. Almansi* (Atti della R. Acc. delle Sc. di Torino, vol. 31, 1895-96).

**Fisica.** — *A proposito di una Nota dei proff. Battelli e Stefanini: « Relazione fra la pressione osmotica e la tensione superficiale ».* Nota del Corrispondente A. SELLA.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti (6 gennaio 1907) e dal titolo: *Relazione fra la pressione osmotica e la tensione superficiale*, i professori Battelli e Stefanini riportarono una dimostrazione ottenuta con semplici considerazioni teoriche della proposizione che debbono essere isosmotiche quelle soluzioni, che hanno eguale tensione superficiale.



Senza entrare nel merito della proposizione stessa, mi sia lecito fare alcune osservazioni sopra la dimostrazione teorica sopradetta.

Innanzitutto essa si basa sull'affermazione che la differenza  $p - p_1$  fra le tensioni di vapore  $p$  del solvente e  $p_1$  della soluzione è eguale al peso della colonna di vapore che ha per altezza  $h_1 - h$ , se  $h$  ed  $h_1$  sono le altezze di ascensione in due tubi capillari di eguale diametro, che pescano rispettivamente nel solvente e nella soluzione e sboccano in una camera contenente soltanto il vapore del solvente.

Ora l'affermazione pare inesatta.

Per trovare il dislivello a cui si debbono trovare le due superficie dei menischi, perchè sieno in equilibrio, cioè non avvenga distillazione, bisogna operare nel seguente modo.

In una camera ripiena del solo vapore del solvente sieno due recipienti contenenti il solvente e la soluzione; perchè vi sia equilibrio, la superficie della soluzione e del solvente dovranno trovarsi ad un dislivello  $K$  tale che



la differenza delle tensioni  $p$  del solvente e  $p_1$  della soluzione sia eguale al peso di una colonna di vapore di sezione uno e di altezza  $K$ . Se poi nei due liquidi si immergono due capillari di eguale diametro, si avranno due ascensioni di altezza  $h$  ed  $h_1$  a seconda delle rispettive coesioni specifiche; e vi sarà equilibrio fra le superficie liquide agli estremi dei capillari come, a causa della curvatura dei menischi, vi sarà equilibrio fra ciascuna di esse e la superficie del proprio recipiente. E nulla verrebbe mutato se i due recipienti comunicassero con un tubo fornito di una membrana semipermeabile.

Dunque il dislivello  $A$  fra gli estremi delle superficie nei capillari, vale nel caso dell'equilibrio, essendo  $d$  la densità media del vapore

$$A = \frac{p - p_1}{d} - (h - h_1)$$

ed ha un valore variabile a seconda del diametro del capillare.

Si vede così che la considerazione delle altezze di ascensione capillare non può essere di alcun giovamento per dimostrare l'asserto degli autori.

Questi poi nel corso della loro dimostrazione, nella espressione

$$\frac{\alpha}{\varrho_1 s_1} - \frac{\alpha}{\varrho s}$$

in cui  $\alpha$  ed  $\alpha_1$ ,  $s$  ed  $s_1$ ,  $\varrho$  e  $\varrho_1$  sono rispettivamente la tensione superficiale, il peso specifico, il raggio di curvatura della superficie libera nel capillare per il solvente e per la soluzione — dicono che nell'ipotesi di una soluzione sufficientemente diluita, si può ritenere senza errore sensibile  $s = s_1$  e porre quell'espressione eguale a

$$\frac{1}{s} \left( \frac{\alpha_1}{\varrho_1} - \frac{\alpha}{\varrho} \right)$$

Ora ciò non è lecito quando  $\alpha$  ed  $\alpha_1$  sono pure poco differenti fra di loro (i due raggi si possono ritenere eguali). E questo è tanto vero che mentre da solvente a soluzione vale  $\alpha < \alpha_1$  cioè la tensione superficiale cresce, e benchè sia pure  $s < s_1$  vale  $\frac{\alpha}{s} > \frac{\alpha_1}{s_1}$ , almeno nella maggior parte dei casi.

Ossia la coesione specifica  $\left(\frac{2\alpha}{s}\right)$  diminuisce e quindi  $h_1 < h$ , cosa a cui gli autori non sembrano aver posto mente.

A me pare si possa concludere che la dimostrazione dell'importante proposizione, già tentata da altri autori in base a considerazioni termodinamiche, non abbia, quale è presentata dai proff. Battelli e Stefanini, validità.

**Matematica.** — *Sull'equazione del moto vibratorio delle membrane elastiche.* Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

È notorio che l'equazione:

$$(1) \quad \Delta_2 u + \lambda u = 0 \quad , \quad \left( \Delta_2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right)$$

fondamentale nello studio delle vibrazioni trasversali delle membrane elastiche piane e tese, ammette, se  $\lambda$  è una costante *negativa*, un solo integrale, regolare in un'area piana  $\sigma$ , che sul contorno di essa assume valori dati, mentre invece ciò non accade, in generale, se  $\lambda$  è una costante *positiva*; precisamente, esiste una successione di valori (positivi) di  $\lambda$  corrispondentemente ai quali esistono integrali  $u$  della (1) non identicamente nulli nell'area  $\sigma$ , ma nulli sul contorno.

Questi valori di  $\lambda$  e questi integrali  $u$  sono, da vari autori, rispettivamente denominati *valori eccezionali*, *valori singolari*, ecc. e *soluzioni eccezionali*, *soluzioni singolari* (o *fondamentali*), ecc.; è però più breve chiamarli invece *autovalori* e *autofunzioni*.

È interessante allora, soprattutto dal punto di vista fisico, determinare il più piccolo autovalore  $\lambda_1$  della (1), o almeno un confine, al disotto del quale non cadano autovalori della (1): infatti è noto che all'autovalore  $\lambda_1$  corrisponde il suono più grave per il quale la membrana  $\sigma$  possa vibrare, per conseguenza, per un valore inferiore di  $\lambda$ , la membrana non darà suono alcuno.

Di tale questione si è occupato incidentalmente il Poincaré<sup>(1)</sup>, assegnando (anche nel caso di tre dimensioni, e di condizioni ai limiti più generali) un confine inferiore per  $\lambda_1$ ; però esso, che è inversamente proporzionale al quadrato del *diametro* (massima corda) del campo considerato, è poco approssimato, e inoltre per stabilirlo bisogna ricorrere a calcoli assai complicati.

Un'altra espressione più approssimata, è stata ottenuta con procedimento assai semplice dal Picard<sup>(2)</sup>, il quale ha trovato un confine inferiore inversamente proporzionale al quadrato della larghezza di una striscia, compresa

<sup>(1)</sup> H. Poincaré, *Sur les équations aux dérivées partielles de la Physique mathématique* (American Journal of Mathematics, volume XII, a. 1890); *Sur les équations de la Physique mathématique* (Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, t. VIII, a. 1894).

<sup>(2)</sup> Cfr. ad es. Picard, *Traité d'Analyse*, t. II, pag. 26 (I<sup>re</sup> édition).



fra due rette parallele, contenente per intero il campo dato. È chiaro quindi che, per quanto grande sia il diametro di tale campo, questo confine inferiore rimane immutato, purchè però il campo sia sempre contenuto entro la striscia considerata, mentre invece, colla disuguaglianza del Poincaré, tale confine tenderebbe a zero.

In questa Nota mi propongo di assegnare un confine inferiore per  $\lambda_1$ , il quale è ancor più approssimato di quello ottenuto dal Picard; io lo stabilisco con due procedimenti completamente differenti: l'uno è fondato sopra un teorema di Schwarz, l'altro è una opportuna estensione del metodo stesso adoperato dal Picard.

Inoltre assegno pure un confine superiore per  $\lambda_1$ , e per la somma dei quadrati dei reciproci degli autovalori della (1). Infine estendo al caso di tre dimensioni i risultati ottenuti.

1. Consideriamo dapprima un'area rettangolare di lati  $a, b$ , poi poniamo l'origine delle coordinate in un vertice del rettangolo, l'asse  $x$  diretto secondo il lato  $a$ , e l'asse  $y$  secondo il lato  $b$ .

Per tale area Lamé <sup>(1)</sup> ha determinato tutti gli autovalori e le autofunzioni della (1): queste ultime si hanno osservando che la funzione:

$$u = \text{sen} \left( \frac{m\pi x}{a} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi y}{b} \right),$$

ove  $m, n$  sono interi, è evidentemente un'autofunzione della (1) purchè sussista l'eguaglianza:

$$\lambda = \pi^2 \left( \frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right).$$

Ne segue che il minimo autovalore  $\lambda'_1$  si ha per  $m = n = 1$ , ed ha per espressione:

$$(2) \quad \lambda'_1 = \pi^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right).$$

Ciò premesso, consideriamo un'area  $\sigma$ , limitata da una curva chiusa  $s$ , e determiniamo un confine inferiore per il minimo autovalore  $\lambda_1$  della (1).

Ricordiamo perciò il seguente teorema di Schwarz <sup>(2)</sup>: « Se un'area è

<sup>(1)</sup> Lamé, *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, pag. 116 (Paris, a. 1852).

<sup>(2)</sup> Schwarz, *Integration der partiellen Differentialgleichung*, etc. (Gesammelte mathematische Abhandlungen, pag. 261; Berlin, a. 1890). Un'altra dimostrazione, assai semplice, di tale teorema è stata data recentemente dal Picard nella sua Memoria: *Sur quelques applications de l'équation fonctionnelle de M. Fredholm* (Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, t. XXII, a. 1906). Tale teorema, fisicamente, esprime che, al rimpicciolire della membrana, diminuisce il periodo della vibrazione corrispondente al

contenuta all'interno di un'altra, il più piccolo autovalore della prima è maggiore del più piccolo autovalore della seconda ». Osserviamo poi che chiamando  $a, b$  i lati di un rettangolo contenente nel suo interno l'area  $\sigma$ , avremo, dal teorema di Schwarz:  $\lambda_1 > \lambda'_1$ , cioè, per la (2):

$$(3) \quad \lambda_1 > \pi^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right),$$

che è la disequaglianza che volevamo stabilire.

Supponendo ad es.  $a > b$  e facendo crescere indefinitamente  $a$ , si deduce:

$$\lambda_1 > \frac{\pi^2}{b^2},$$

che non differisce sostanzialmente dalla disequaglianza del Picard.

Quella del Poincaré è invece:

$$\lambda_1 > \frac{24}{7D^2},$$

ove  $D$  è il diametro dell'area  $\sigma$ .

Considerando ora un rettangolo di lati  $a_1, b_1$  contenuto all'interno di  $\sigma$ , si ha, dal teorema di Schwarz:

$$(4) \quad \lambda_1 < \pi^2 \left( \frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{b_1^2} \right),$$

abbiamo così un confine superiore per  $\lambda_1$ .

Applichiamo ad es. le (3), (4) al caso di un cerchio di raggio  $R$ . Possiamo porre:  $a = b = 2R$  ed  $a_1 = b_1 = R\sqrt{2}$ , quindi avremo:

$$\frac{\pi^2}{R^2} > \lambda_1 > \frac{\pi^2}{2R^2},$$

cioè:

$$\frac{9,86}{R^2} > \lambda_1 > \frac{4,93}{R^2}.$$

Il valore esatto di  $\lambda_1$  si ha osservando che gli autovalori, nel caso del cerchio, soddisfano, com'è noto, alle equazioni:  $J_n(\sqrt{\lambda} R) = 0$ , ove  $J_n$  indica

suono più grave che essa può emettere, e quindi cresce l'altezza di tale suono; sotto questa forma il teorema è pressochè intuitivo, e notissimo nella fisica sperimentale e nella musica, soprattutto nel caso di una dimensione (corde sonore).



la funzione di Bessel d'ordine  $n$ ; la più piccola radice si ha per  $n = 0$  e vale <sup>(1)</sup> 2,40, perciò:

$$\lambda_1 = \frac{(2,4)^2}{R^2} = \frac{5,76}{R^2};$$

si vede quindi che questo valore è abbastanza prossimo al confine inferiore dianzi trovato.

A proposito del cerchio, ricorderemo ancora che da una tabella costruita da Lord Rayleigh <sup>(2)</sup>, risulta che fra tutte le membrane aventi la stessa area, e, s'intende, costituzione fisica, il minimo valore di  $\lambda_1$  compete alla membrana circolare; sarebbe interessante stabilire questa proprietà in modo rigoroso, però pare che la dimostrazione presenti gravi difficoltà.

2. Dedurremo ora la (3) senza ricorrere al teorema di Schwarz, ma estendendo convenientemente il metodo seguito dal Picard per ottenere la sua disequaglianza.

Intanto essendo  $\lambda_1$  il minimo autovalore della (1), è chiaro che per  $\lambda < \lambda_1$  sussisterà il teorema di unicità per l'equazione (1); orbene noi troveremo un confine inferiore per  $\lambda_1$  esaminando appunto, in modo diretto, in quali casi sarà valido per la (1) il teorema di unicità.

Dalla (1) risulta:

$$\int_{\sigma} u(\Delta u + \lambda u) d\sigma = 0,$$

cioè, integrando per parti, e ricordando che sul contorno  $s$  la funzione  $u$  si annulla:

$$\int_{\sigma} \left[ \left( \frac{du}{dx} \right)^2 + \left( \frac{du}{dy} \right)^2 - \lambda u^2 \right] d\sigma = 0,$$

quest'eguaglianza, ben nota, mostra intanto che, se  $\lambda$  è negativo, allora sussiste certo il teorema di unicità.

Supponiamo ora  $\lambda$  positivo, e indichiamo con  $\varphi, \psi$  due funzioni continue qualunque di  $x, y$ ; allora avremo identicamente, ricordando l'equazione precedente:

$$\begin{aligned} \int_{\sigma} \left\{ \left[ \left( \frac{du}{dx} + \varphi u \right)^2 + \left( \frac{du}{dy} + \psi u \right)^2 \right] - \right. \\ \left. - \left[ \varphi \frac{du^2}{dx} + \psi \frac{du^2}{dy} + \varphi^2 u^2 + \psi^2 u^2 + \lambda u^2 \right] \right\} d\sigma = 0, \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Cfr. ad es. Lord J. Rayleigh, *The theory of sound*, vol. I, pag. 330 (2 edition, London, a. 1884).

<sup>(2)</sup> Op. cit., pag. 345.

ovvero ancora, integrando per parti:

$$\int_{\sigma} \left\{ \left[ \left( \frac{du}{dx} + \varphi u \right)^2 + \left( \frac{du}{dy} + \psi u \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + u^2 \left[ \frac{d\varphi}{dx} + \frac{d\psi}{dy} - \varphi^2 - \psi^2 - \lambda \right] \right\} d\sigma = 0.$$

Se ora è possibile determinare le funzioni  $\varphi, \psi$  in guisa che siano continue in tutta l'area  $\sigma$ , e che inoltre si abbia:

$$\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d\psi}{dy} - \varphi^2 - \psi^2 - \lambda > 0,$$

l'eguaglianza precedente mostra che sussisterà, per l'area  $\sigma$ , il teorema di unicità.

Poniamo:  $\lambda = \alpha^2 + \beta^2$ , ove  $\alpha, \beta$  sono quantità positive; avremo:

$$\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d\psi}{dy} - \varphi^2 - \psi^2 > \alpha^2 + \beta^2;$$

si può soddisfare a questa diseguaglianza scegliendo le funzioni  $\varphi, \psi$  in modo che:

$$\frac{d\varphi}{dx} - \varphi^2 > \alpha^2, \quad \frac{d\psi}{dy} - \psi^2 > \beta^2,$$

e inoltre è lecito supporre che  $\varphi$  sia funzione della sola  $x$ , e  $\psi$  della sola  $y$ .

Possiamo sostituire queste diseguaglianze colle seguenti:

$$\frac{d\varphi}{dx} - \varphi^2 = \alpha_1^2, \quad \frac{d\psi}{dy} - \psi^2 = \beta_1^2,$$

$\alpha_1, \beta_1$  essendo costanti rispettivamente maggiori di  $\alpha, \beta$ , ma prossime ad esse quanto si vuole; si deduce così:

$$\varphi = \alpha_1 \operatorname{tang}(\alpha_1 x + C_1), \quad \psi = \beta_1 \operatorname{tang}(\beta_1 y + C_2),$$

$C_1, C_2$  essendo costanti arbitrarie.

Scegliendo opportunamente queste costanti, si può far in modo che la funzione  $\varphi$  resti continua in ogni intervallo dato, compreso fra due parallele all'asse  $y$ , la cui distanza è minore di  $\frac{\pi}{\alpha_1}$ , e che la funzione  $\psi$  resti continua in ogni intervallo dato, compreso fra due parallele all'asse  $x$ , la cui distanza è minore di  $\frac{\pi}{\beta_1}$ . Siccome poi  $\alpha_1, \beta_1$  sono prossime quanto si

vuole ad  $\alpha, \beta$ , si può concludere che, per ogni area contenuta nel rettangolo determinato da una striscia parallela all'asse  $y$  di larghezza minore di  $\frac{\pi}{\alpha}$ , e da una striscia parallela all'asse  $x$  di larghezza minore di  $\frac{\pi}{\beta}$ , vale il teorema di unicità.

Chiamando rispettivamente  $a, b$  le larghezze di queste striscie, si ha dunque:

$$a < \frac{\pi}{\alpha} \quad , \quad b < \frac{\pi}{\beta} \quad ,$$

quindi:

$$\lambda < \pi^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right) .$$

Se dunque è soddisfatta questa condizione, vale, per la (1), il teorema di unicità. Tale enunciato non differisce sostanzialmente da quello espresso dalla (3).

È poi chiaro che questa proprietà vale qualunque sia l'orientazione del rettangolo, e quindi delle due strisce (perpendicolari) che lo determinano.

3. Vediamo ora di determinare un confine superiore per la somma dei quadrati dei reciproci degli autovalori della (1).

Indicando con  $G(x, y; \xi, \eta)$  la funzione di Green relativa all'area  $\sigma$ , si deduce dalla (1), applicando la formola di Green, e ricordando che la funzione  $u$  si annulla sul contorno:

$$2\pi u(x, y) = \lambda \int_{\sigma} G(x, y; \xi, \eta) u(\xi, \eta) d\xi d\eta ;$$

questa è, secondo le denominazioni moderne, una *equazione integrale omogenea*, il cui *nucleo* è la funzione  $\frac{1}{2\pi} G(x, y; \xi, \eta)$ , la quale notoriamente è simmetrica e positiva nell'area  $\sigma$ .

Applicando ora una proprietà stabilita da E. Schmidt <sup>(1)</sup>, relativamente alle equazioni integrali omogenee, avremo, denotando con  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$  i successivi autovalori della (1), disposti per ordine di grandezza crescente:

$$(5) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_i^2} \leq \frac{1}{4\pi^2} \int_{\sigma} \int_{\sigma} [G(x, y; \xi, \eta)]^2 d\xi d\eta dx dy .$$

Consideriamo un cerchio  $\sigma_1$ , contenente l'area data  $\sigma$ , e chiamiamo  $G_1(x, y; \xi, \eta)$  la funzione di Green relativa a quest'area; allora è noto, del resto si riconosce subito, che si avrà:

$$G(x, y; \xi, \eta) < G_1(x, y; \xi, \eta) ,$$

per tutte le posizioni dei punti  $(x, y), (\xi, \eta)$  entro  $\sigma$ .

<sup>(1)</sup> E. Schmidt, *Entwicklung willkürlicher Functionen*, etc. (Inaugural-Dissertation, Göttingen, a. 1905).



Se ne deduce:

$$\int_{\sigma} G^2 d\xi d\eta < \int_{\sigma} G_1^2 d\xi d\eta < \int_{\sigma_1} G_1^2 d\xi d\eta.$$

Ora chiamando  $R$  il raggio di  $\sigma_1$ , è facile vedere che:

$$G_1 < \log \frac{1}{r} - \log \frac{1}{2R},$$

ove  $r$  è la distanza dei punti  $(x, y), (\xi, \eta)$ ; perciò:

$$\int_{\sigma} G^2 d\xi d\eta < \int_{\sigma_1} \left( \log \frac{2R}{r} \right)^2 d\xi d\eta.$$

Denotando con  $\varrho$  il raggio vettore che dal centro del cerchio va al punto  $(\xi, \eta)$ , si riconosce facilmente che:

$$\int_{\sigma_1} \left( \log \frac{2R}{r} \right)^2 d\xi d\eta < \int_{\sigma_1} \left( \log \frac{2R}{\varrho} \right)^2 d\xi d\eta,$$

quindi:

$$\int_{\sigma} G^2 d\xi d\eta < \int_0^R \int_0^{2\pi} \left( \log \frac{2R}{\varrho} \right)^2 \varrho d\varrho d\theta = 2\pi R^2 \left[ \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \log 2 + \frac{1}{2} (\log 2)^2 \right],$$

e sostituendo nella (5):

$$(6) \quad \sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} < \frac{R^2}{4\pi} \left[ \frac{1}{2} + \log 2 + (\log 2)^2 \right] \sigma,$$

la quale ci dà il confine superiore richiesto.

4. I risultati stabiliti precedentemente si estendono senza difficoltà ai campi a tre dimensioni, in cui l'equazione (1), ove ora  $\mathcal{A}_2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ , si presenta pure nello studio dei moti vibratorii.

Nel caso di un parallelepipedo rettangolo di spigoli  $a, b, c$ , Lamé ha pure determinato tutti gli autovalori e le autofunzioni della (1): in particolare, il minimo autovalore  $\lambda'_1$  è espresso da (1):

$$\lambda'_1 = \pi^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right).$$

Si abbia ora un solido  $S$ , limitato da una superficie chiusa  $\sigma$ , e cerchiamo un confine inferiore e un confine superiore per il minimo autovalore  $\lambda_1$  relativo ad  $S$ .

Basta considerare un parallelepipedo rettangolo contenente nel suo interno il solido  $S$ , e un altro che sia contenuto in  $S$ ; se  $a, b, c; a_1, b_1, c_1$

(1) Lamé, op. cit., pag. 176.

sono rispettivamente gli spigoli di tali parallelepipedi, applicando il teorema di Schwarz, che vale pure per corpi a tre dimensioni, risulterà:

$$\pi^2 \left( \frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{b_1^2} + \frac{1}{c^2} \right) > \lambda_1 > \pi^2 \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right).$$

Ad es. nel caso di una sfera di raggio  $R$ , si può porre:  $a = b = c = 2R$ , ed  $a_1 = b_1 = c_1 = \frac{2}{3} R \sqrt{3}$ , e si ottiene così:

$$\frac{9\pi^2}{4R^2} > \lambda_1 > \frac{3\pi^2}{4R^2}.$$

È inoltre chiaro che le considerazioni dei nn 2 e 3 sono senz'altro estendibili anche al caso di tre dimensioni. In particolare si trova che la disuguaglianza corrispondente alla (6) è:

$$\sum_i \frac{1}{\lambda_i^2} < \frac{1}{16\pi^2} \left( 4\pi R \cdot S + \frac{1}{4R^2} S^2 - \frac{32\pi^2}{15} \frac{R_1^5}{R} \right),$$

ove  $R$  è il raggio di una sfera contenente il corpo  $S$ , ed  $R_1$  il raggio di una sfera contenuta in  $S$ .

Più semplicemente, ma con minor approssimazione, il secondo membro può esser sostituito da  $\frac{41}{180} R^4$ .

**Fisica. — Potenziali esplosivi in presenza di diaframmi** <sup>(1)</sup>.

Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. La scarica elettrica è ben lontana ancora dal trovare una spiegazione piena e soddisfacente. In particolare la scarica per scintilla presenta difficoltà non piccole a chi voglia metterne in rilievo le intime modalità, perchè è difficile raccogliere in una ipotesi sintetica i troppo numerosi e svariati fatti che sul conto della scintilla vennero osservati.

Così, secondo la teoria di J. J. Thomson, che va per la maggiore e che tuttavia non aspira ad essere completa ed esauriente, la scarica sarebbe funzione della pressione, della distanza esplosiva, del libero medio percorso degli ioni, ed indipendente invece dalla temperatura e dalla natura degli elettrodi.

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Bologna, diretto dal sen. prof. Augusto Righi.

Ora il Righi ha mostrato da lungo tempo come la scarica dipenda dalla natura degli elettrodi, in quanto questi influiscono sul potenziale esplosivo. E più tardi per altra via, coll'analisi spettrale, Hemsalech è giunto ad una simile conclusione.

Altri elementi forse influiranno, che per ora sfuggono ad una giusta considerazione.

Ad ogni modo, se le vedute teoriche di Thomson, che in ultima analisi si riducono ad un adattamento matematico dell'antica e più generale ipotesi del trasporto ionico, appariscono alquanto incomplete, l'idea che la scarica dipenda da una convezione di ioni gode nel momento presente la fiducia generale. Tale idea richiede, come è noto, che si ammetta la preesistenza di ioni liberi nel gas attraverso il quale la scintilla scocca, e porta di più a ritenere che la scintilla medesima sia preceduta da una convezione invisibile di intensità crescente.

Parve opportuno, per raccogliere elementi utili a risolvere siffatta questione ancora dibattuta, indagare se, ponendo qualche ostacolo fra gli elettrodi per modo che la scarica possa avvenire, ma con lavoro preparatorio reso più difficile, varii un qualche elemento caratteristico della scarica medesima, quale ad esempio il potenziale esplosivo.

Ostacoli nel senso indicato possono esser manifestamente lastre isolanti forate. Io mi valsei di lamine di mica nelle quali praticai fori circolari di vario diametro, e cercai di vedere come la interposizione loro fra elettrodi in comunicazione colle armature di condensatori, che caricavo con una macchina elettrica, faceva variare il potenziale di scarica.

2. Nelle prime osservazioni, per procedere ad uno studio per così dire qualitativo dei fatti, mi valsei dell'antico metodo del bivio.

Ma mi accorsi presto della opportunità di misure precise, e perciò ricorsi all'elettrometro Righi per alti potenziali.

In esso, come è ben noto, mentre le deviazioni dell'ago sono proporzionali al quadrato delle differenze di potenziale che si misurano, un sufficiente smorzamento del moto dell'ago stesso fa sì che possa eseguirsi la lettura nell'istante preciso nel quale scocca la scarica.

Per passare a valori assoluti mi servii sia di un voltmetro elettrostatico di Lord Kelvin, sia di tabelle recanti valori attendibili per potenziali esplosivi fra elettrodi di forma e dimensione determinate.

Collegai l'elettrometro con una batteria di 5 giare che caricavo mediante una piccola macchina di Wimshurst ed avevo cura che il moto di questa avvenisse con così piccola velocità da rendere estremamente lenta la deviazione dell'ago dell'istrumento.



Riferisco qui brevemente alcuni dei risultati ottenuti, scegliendo le serie di misure più nette.

| Potenziale di scarica (in Volta) con sfere di ottone<br>di 10 mm. di diametro e distanti 13 mm. |                                                                                           |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Senza diaframma                                                                                 | Con diafr. di mica a metà distanza fra gli elettrodi<br>ed avente un foro del diam di mm. |       |       |
|                                                                                                 | 7,3                                                                                       | 2,6   | 0,5   |
| 28000                                                                                           | 37560                                                                                     | 39590 | 42920 |

Portando lo schermo più vicino ad uno degli elettrodi, ad  $\frac{1}{4}$  della distanza per esempio, il potenziale di scarica apparisce di poco superiore a quello corrispondente alla scarica nell'aria libera, tanto più superiore quanto più piccolo è il foro.

È incerta una dissimmetria per i due elettrodi.

Un ulteriore avvicinamento dello schermo ad uno degli elettrodi produce invece un abbassamento del potenziale di scarica.

Aumentando la distanza fra gli elettrodi si manifesta ancora molto bene l'effetto dell'ostacolo. Così per una distanza di 3 cm. fra le sfere e facendo uso del foro di mm. 0,5 si ha che mentre il

*potenziale di scarica senza diaframma è di 40500 V,*

*il potenziale di scarica col diaframma è invece 59300 V.*

Con distanze grandi per gli elettrodi mi è accaduto di frequente il seguente fatto, assai significativo, e cioè che togliendo con cura lo schermo dal quale si era ottenuto un forte esaltamento del potenziale di scarica senza però che si fosse raggiunto quello richiesto per la scarica attraverso al foro usato, non si produceva subito la scarica nell'aria libera nonostante che fra gli elettrodi si avesse una differenza di potenziale superiore a quella richiesta per la scarica nell'aria libera medesima.

4. Numerose serie di esperienze mi permisero di notare, come vari il potenziale di scarica colla distanza esplosiva allorquando fra gli elettrodi sia collocato, o sempre a metà distanza fra essi o sempre ad ugual distanza da uno di essi, lo schermo forato.

Raccolgo i risultati nelle seguenti due Tabelle

## II.

| Distanza fra<br>gli elettrodi<br>in mm. | Potenziale di scarica fra sfere di ottone aventi<br>1 cm. di diametro |               |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|
|                                         | senza schermo                                                         | collo schermo |
| (1)                                     | (2)                                                                   | (3)           |
| 7,5                                     | 21760 Volta                                                           | 22580 Volta   |
| 15                                      | 28950 "                                                               | 31370 "       |
| 22,5                                    | 31980 "                                                               | 35195 "       |

III.

| Distanza fra<br>gli elettrodi<br>in mm. | Potenziale di scarica<br>collo schermo forato a<br>2 mm. da un elettrodo |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 7,5                                     | 20910 Volta                                                              |
| 15                                      | 28310 "                                                                  |
| 22,5                                    | 30780 "                                                                  |

Confrontando l'ultima colonna della tabella III colla penultima della tabella II si vede, che la presenza del diaframma in prossimità di uno degli elettrodi muta bensì i valori dei potenziali ma non i rapporti.

Confrontando invece fra loro i numeri delle ultime due colonne della tabella II si vede che il diaframma posto a metà distanza fra gli elettrodi (caso in cui resta aumentato il potenziale di scarica) fa alterare i detti rapporti.

5. Calcolando i rapporti dei valori registrati nelle colonne (3) e (2) della tabella II si trovano, rispettivamente per le varie distanze, i seguenti numeri

1,03

1,07

1,10

i quali provano come l'incremento del potenziale di scarica colla interposizione dello schermo fra gli elettrodi e ad ugual distanza da questi è tanto più forte quanto più grande è la distanza esplosiva.

6. Usando come elettrodi una punta acuminata positiva ed un disco negativo distanti 26 mm. ottenni i seguenti risultati che esprimo con valori relativi.

Nell'aria libera si raggiunge la scarica per dispersione con potenziale esplosivo corrispondente ad una deviazione di 50 mm.

Con foro di mm. 0,5 posto ad  $\frac{1}{3}$  di distanza fra gli elettrodi presso il disco si ha la scintilla con potenziale esplosivo corrispondente ad una deviazione di 85 mm.

Con foro di mm. 2,6 posto nella medesima posizione si ha la scintilla in corrispondenza di una deviazione di 70 mm.

Con foro di mm. 7,3 infine si ha la scintilla in corrispondenza di una deviazione di 55 mm.

Avvicinando lo schermo forato al disco la scarica per dispersione si inizia con potenziale esplosivo più basso di quello che corrisponde all'aria libera.

Portandolo invece di più in più vicino alla punta, il potenziale esplosivo si in alza come se la punta venisse di più in più smussata.

Così, col foro di mm. 0,5 posto assai vicino al disco si ha scarica di dispersione con potenziale corrispondente ad una deviazione di 40 mm.; col medesimo foro posto a metà distanza fra gli elettrodi si ha scarica per scintilla con potenziale corrispondente ad una deviazione di 105 mm.; collo stesso foro infine posto ad  $\frac{1}{4}$  di distanza dalla punta si ha scarica a scintilla con potenziale corrispondente ad una deviazione di 120 mm.

7. — Mi è parso conveniente sostituire all'ostacolo del quale ho sinora parlato un ostacolo d'altra natura quale poteva essere un canale che limitasse trasversalmente il percorso della scarica ma in misura eguale in tutti i punti dell'intervallo compreso fra gli elettrodi.

In una prima serie di esperienze feci uso di canaletti forniti da tubi di vetro verniciato internamente ed esternamente con gomma lacca e fissati normalmente a lastre di ebanite che attraversavano secondo fori opportuni. Così erano possibili distanze esplosive non troppo piccole.

In altra serie di esperienze i canaletti usati erano stati praticati in grosse lastre di vetro verniciate con gomma lacca tanto nelle loro faccie esteriori come sulla superficie interna dei canaletti.

I risultati della prima serie vengono riassunti nella prima delle seguenti tabelle, e quelli della seconda serie nella seconda.

I.

| Potenziale esplosivo nell'aria direttamente, corrisp. ad una deviazione di mm. | Pot. esplos. colla interp. di un tubo avente la sezione interna di mm. 6,5 | Pot. esplos. coll'interposizione di un tubo avente la sezione di mm. 1,5 | Dist. esplosiva fra le sfere del diametro di 1 cm. |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 42                                                                             | 45                                                                         | 46                                                                       | 3 cm.                                              |

II.

| Pot. esplos. nell'aria direttamente, corrisp. alla deviazione di mm. | Pot. espl. con canale avente la sez. di 1 cm. | Pot. espl. con canale avente la sezione di 7 mm. | Pot. espl. con canale avente la sezione di mm. 4,5 | Distanza esplosiva fra le sfere del diametro di 1 cm. |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 22                                                                   | 15                                            | 10                                               | 8                                                  | 1 cm.                                                 |

8. — Esposti così rapidamente i principalî risultati sperimentali ottenuti, sarà opportuno indicare quali elementi possano influire sulla esplicazione dei vari fatti per poi scendere alla interpretazione di questi.

Mi pare che siffatti elementi possano ridursi sostanzialmente ai seguenti:

a) Lo schermo forato, in quanto limita l'eventuale movimento ionico preparatorio della scarica renderà in generale più difficile la scarica medesima ed inalzerà per ciò il potenziale di scarica.



*b)* Le faccie della lamina isolante nella quale sono praticati i fori o destinate a sostenere i canaletti potranno influire sul potenziale di scarica diminuendolo, in quanto influiscano sulla densità elettrica degli elettrodi nel senso di accrescerla per una eventuale carica di influenza dipendente da debole conducibilità superficiale che esse possiedano.

*c)* Le faccie medesime influiscono sul potenziale di scarica così da accrescerlo, in quanto possano ritenere ioni che avendo carica uguale a quella degli elettrodi opposti esercitino una variazione e precisamente una diminuzione di densità superficiale sugli elettrodi medesimi.

*d)* Le lastre potranno diminuire il potenziale di scarica in virtù del più alto valore che la costante dielettrica del materiale che le costituisce ha rispetto a quella dell'aria.

La causa *d)* per il caso di una lamina sottile non avrà sensibile influenza. Come non ne avranno le *b)* e *c)* se sulle due faccie della lamina sottile si hanno cariche uguali ed opposte perchè le due azioni dovute alle due cariche sensibilmente si compenseranno. Ma se la lamina avrà spessore sensibile, anche le cariche opposte delle due faccie potranno fare sentire il loro effetto tanto più quanto più grande sia lo spessore della lamina. Nel caso poi in cui una faccia abbia carica prevalente rispetto all'altra anche se la lamina ha piccolo spessore potrà esercitare una influenza sensibile.

Premessa la enumerazione delle cause che con qualche probabilità potranno farsi sentire sulla manifestazione dei fatti studiati in questa Nota, la spiegazione di questi potrà a gran tratti essere la seguente:

Pel caso della scarica fra sfere uguali, se lo schermo forato di mica vien posto a metà della distanza degli elettrodi entrerà in giuoco quasi esclusivamente la causa *a)* in misura tanto più forte quanto più piccolo sia il foro e quanto più grande sia la distanza esplosiva. Se però lo schermo non è ad ugual distanza dagli elettrodi potrà manifestarsi la causa *b)* e questo in opposizione alla causa *a)* così che la causa *a)* medesima venga tanto più attenuata quanto più lo schermo si avvicini ad uno degli elettrodi. Con un conveniente avvicinamento si potrà ottenere che la causa *b)* soverchi la azione impediante dovuta alla presenza dello schermo e si abbia come effetto risultante una diminuzione del potenziale di scarica.

Pel caso della scarica fra punta e disco la faccia dello schermo opposta alla punta acquista la stessa carica della punta quindi tende a determinare con una diminuzione della densità elettrica sulla punta un innalzamento del potenziale di scarica, tanto più quanto più vicino sarà lo schermo alla punta. La presenza dello schermo e la carica superficiale sua tendono dunque entrambe ad un aumento del potenziale di scarica in misura tanto maggiore quanto più prossima alla punta si collocherà la mica forata.

L'effetto è tanto più sentito quanto più piccolo sia il foro dello schermo

Anche il fatto apparentemente paradossale notato coll'uso dei canali fra gli elettrodi sferici mi sembra abbastanza bene interpretabile, se si pensa, che nonostante le precauzioni usate le lastre isolanti presentavano con ogni probabilità una debole conduzione superficiale atta a far prevalere l'effetto *b)* sull'effetto *c)*. Per il caso dei lunghi canaletti sostenuti da una lastra isolante che ha le faccie a qualche distanza dagli elettrodi, le faccie esercitano una influenza di aumento di densità con conseguente diminuzione di potenziale, superato dalla presenza dell'ostacolo costituito dal canaletto; tanto più superato quanto più stretto sia il canaletto medesimo. Per i canaletti costituiti da semplici fori praticati in una grossa lamina che ha le faccie molto vicine agli elettrodi sarà in giuoco l'effetto *a)*, ma questo verrà soverchiato dagli effetti *b)* e *d)* tanto più forse quanto maggiore sia l'influenza della lastra sugli elettrodi così per l'azione sua superficiale come per l'azione di massa dielettrica.

9. — Pare che dalle esperienze riferite in questa breve Nota preliminare possa concludersi, che esse confermino la esistenza di un periodo preparatorio alla scarica, così che la scintilla non sia che la fase finale di un processo durante il quale i ioni acquistano moti di più in più rapidi da un elettrodo ad un altro per azione della forza elettrica.

Salvo i risultati apparentemente paradossali ottenuti con canali scavati in grosse lastre, tutti gli altri mostrano che là dove il presunto processo preparatorio vien reso difficile, la scarica richiede un potenziale esplosivo più alto o in altre parole si rende più difficile. Anche il fatto indicato al termine del § 2 sembra convalidare l'ipotesi di un lavoro preparatorio. La preparazione che sta compendosi per la scarica nelle condizioni difficili create dal disco forato, non è adatta alla scarica immediata nell'aria libera, nonostante l'eccessiva differenza di potenziale fra gli elettrodi.

L'interposizione dello schermo forato fra gli elettrodi modifica senza dubbio la distribuzione del potenziale fra gli elettrodi medesimi e quindi anche il potenziale di scarica. Attraverso al foro dello schermo si avrà una forte caduta di potenziale in conseguenza di un addensamento di ioni di segno opposto ai due limiti del foro medesimo.

È mio intendimento tentare con misure dirette lo studio delle variazioni che nella distribuzione del potenziale fra gli elettrodi reca la presenza dello schermo forato.

Alcune misure eseguii per stabilire, se interponendo nel circuito solito di scarica uno spinterometro, che chiamerò secondario, il potenziale di scarica nello spinterometro principale varia per la presenza nel 'secondario di uno schermo forato.

I risultati più netti da me finora ottenuti riguardano il caso in cui lo spinterometro secondario aveva i conduttori terminati con sfere e la sca-

rica principale avveniva fra una punta acuminata positiva ed una sferetta negativa.

Essi meritano conferma e chiarimenti da ulteriori determinazioni, e formeranno oggetto di un'altra Nota.

Mi è grato ringraziare l'illustre prof. Righi per suggerimenti, consigli ed aiuti.

**Chimico-fisica.** — *Alcune considerazioni circa l'origine delle « ocre rosse » depositate dalle acque termali degli Stabilimenti dei Bagni di Lucca* <sup>(1)</sup>. Nota di G. MAGRI, presentata dal Socio R. NASINI.

Un gran numero di acque minerali tengono sospesa una sostanza molto leggiera, voluminosa, per lo più rossiccia e prevalentemente costituita da ocre di ferro, la quale si ritrova specialmente nei crateri da cui sgorga l'acqua od in quelle insenature ove può soffermarsi colà trascinata dalla corrente.

Tale è il caso delle acque termali degli Stabilimenti dei Bagni di Lucca, di cui ebbi già ad occuparmi <sup>(2)</sup>.

Un tempo a questa sostanza ocracea fu assegnato, più o meno giustamente, il nome di sostanza « pseudorganica » <sup>(3)</sup> o « zoogene » <sup>(4)</sup> od ancora « baregina », « plombierina », ecc.. dal nome delle acque in cui venne osservata.

Per certune di queste ocre il nome di sostanza « pseudorganica » forse, da un certo punto di vista, sembrava giustificato perchè riscaldate da sole emettevano un odore come di sostanza organica che si abbruciasse; riscaldate con calce sodata sviluppavano ammoniacca, ed inoltre osservate al microscopio, lasciavano facilmente distinguere parecchi frammenti di corpuscoli organizzati.

Per questo riguardo, come vedremo in seguito, anche le ocre rosse dei Bagni di Lucca potrebbero essere comprese nel termine vago e complessivo di *materia pseudorganica*, a meno che non si preferisca di non assegnargliene alcuno considerando che simile prodotto apparisce costituito piuttosto di elementi organici, di tutto ciò che contengono le acque e spiccata-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, ser. V, 1° sem., fasc. 2, e 2° sem., fasc. 11 (1906).

<sup>(3)</sup> *Acque solfuree dei Pirenei.*

<sup>(4)</sup> *Acque di Ischia e di Baden.*



mente di carbonato e solfato calcico, d'ossido di ferro e di una sottil sabbia silicea meccanicamente sollevata e come involta in quei fiocchi ferruginosi.

La spiegazione di come possono formarsi queste sostanze in seno alle acque ha sempre interessato la mente di quelli che si occuparono e si occupano delle sorgenti naturali in genere e specialmente di quelle minerali che più frequentemente offrono il fenomeno in discorso.

Per le acque dei bagni di Lucca, data l'antichità della loro scoperta e la fama che hanno sempre avuto, è facile capire come molti scrittori abbiano trattato della questione; così: il Moscheni<sup>(1)</sup>, Humphry Davy<sup>(2)</sup>, Giacomo Franceschi<sup>(3)</sup>, Ubaldo Antony<sup>(4)</sup>, per citare i più autorevoli.

Per quanto interessante, uscirebbe dalle proporzioni di questa Nota il riportare per esteso le singole opinioni dei rammentati scrittori, ma per quel che riguarda la formazione delle ocre rosse costituenti i « fanghi » delle acque in discorso, e dei quali soltanto mi occupo in questo scritto, riporterò in succinto quanto comunemente si è ammesso e si ammette tutt'oggi, eccettuate lievi divergenze, per le quali rimando alle comunicazioni originali degli autori ricordati.

Secondo questi le acque dei bagni di Lucca potrebbero essere ferruginose sin dalla loro origine od acquistare il ferro durante il loro percorso scorrendo su banchi costituiti, oltrechè da altre sostanze, ancora da piriti di ferro: queste ultime molto probabilmente, coll'ossigeno contenuto nelle acque<sup>(5)</sup> per un fenomeno che comunemente e costantemente si osserva esponendo le piriri all'aria e all'acqua, si convertirebbero in solfato di ferro. Il solfato ferroso, reagendo poi coi carbonati alcalini e alcalino-terrosi formerebbe, per doppia decomposizione, del carbonato ferroso, il quale non si scomporrebbe subito, ma rimarrebbe in soluzione allo stato di carbonato acido per mezzo della anidride carbonica disciolta nell'acqua ed ivi tenuta ad una certa pressione.

Avvicinandosi le acque alla superficie del suolo, per la diminuita pressione atmosferica, abbandonerebbero l'anidride carbonica e così verrebbe a scomporsi il carbonato ferroso in idrato ferroso-ferrico.

Le diverse sorgenti che alimentano gli stabilimenti dei Bagni di Lucca, scaturiscono da un poggio denominato « il Colle » (di Corsena), il quale è sito nello spazio determinato dall'incontro dei due torrenti: la Lima e il Camaione. La catena di monti che si trova in questo intervallo è una propa-

(<sup>1</sup>) *Trattato dei Bagni di Lucca*. Gius. Rocchi, edit., Lucca, 1792.

(<sup>2</sup>) *Memoirs of the life of Sir Humphry Davy* ecc. London, 1836.

(<sup>3</sup>) *Igea dei Bagni*, Lucca, tip. Bertini, 2<sup>a</sup> ediz., 1820.

(<sup>4</sup>) *Analisi chimica dell'acqua del « Doccione dei Bagni caldi »*. Lucca, cart. e tip. Amadei, 1904.

(<sup>5</sup>) Un litro di acqua del « Doccione » p. es. contiene ancora disciolti, quando viene a giorno, cm<sup>3</sup> 13,8 (a 0° e 760 mm) di ossigeno.

gine dell'Appennino Toscano ed è costituita, come principale ossatura, di arenarie — macigno. Peraltro a piè del monte Coronato, che sovrasta il colle di Corsena, e precisamente al Cassaro, si trovano parecchie piriti di ferro le quali si ritrovano ancora nello stesso monte nel luogo detto Lamporaia; il monte Coronato da questa parte sembra quasi tutto costituito da masse piritose depositate in lunghissimi filoni. Ciò serve a dimostrare come sia giustificata l'ipotesi dei rammentati scrittori, e cioè di ritenere che la prima origine del ferro nelle acque dei bagni di Lucca sia dovuta alle piriti che numerose si ritrovano sotterranee o allo scoperto nei monti che sovrastano il Colle da cui hanno origine le polle di quelli Stabilimenti.

Che le successive reazioni ora rammentate possano determinarsi in molte acque e specialmente in quelle ricche di anidride carbonica che appena abbandonate alla superficie della terra lasciano depositare un'abbondante quantità di ferro è molto probabile; ma nel caso delle acque dei bagni di Lucca, è assai dubbio che quella decomposizione avvenga così, perchè la formazione delle ocre non si ha all'aria aperta, ma bensì profondamente, là ove è logico supporre che l'acqua possieda un'elevata temperatura in quanto che essa viene a giorno per il « Doccione » ad es.: a 54°, 1 centig.

È tanto più verosimile quindi che la scomposizione del carbonato ferroso acido (dato il caso che possa esistere nelle acque dei bagni di Lucca) non si debba riferire esclusivamente ad un abbassamento di pressione, ma piuttosto all'azione precipua della elevata temperatura.

Da ricerche che io ho eseguito risulta che un litro di acqua del Doccione <sup>(1)</sup>, quando viene a giorno contiene i seguenti gas calcolati a 0° 760 mm :

|                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| Azoto atmosferico . . . . . | cm <sup>3</sup> 32,0 |
| Ossigeno . . . . .          | » 13,8               |
| Anidride carbonica. . . . . | » 11,0               |

La quale ultima è quasi tutta dovuta alla scomposizione dei carbonati acidi alcalino-terrosi come si può giudicare dal relativo ritardo nel suo svolgersi e dall'abbondante precipitazione di carbonato calcico che si depone sulle pareti del recipiente in cui l'acqua fu posta a bollire. Questa quantità di CO<sup>2</sup> che rimane nell'acqua all'uscire dal proprio cratere invero è così piccola da far dubitare che ve ne sia stata tanta da aver potuto tener disciolta quella quantità di carbonato ferroso, che poi convertito in idrato si ritroverebbe in discreta abbondanza nelle acque.

Data questa incertezza e per i fatti di cui parlerò più avanti, ho creduto conveniente di riprendere in esame queste ocre rosse le quali presentano un'importanza affatto particolare per la presenza in esse di specie chi-

<sup>(1)</sup> Ho scelto per le esperienze l'acqua della sorgente Doccione (Bagni caldi) perchè essa è la principale per la elevata temperatura, per l'abbondanza del getto e perchè dà origine a un'abbondante quantità di ocre rosse.

miche minerali diverse, prime fra tutte degne di nota, come effetto curativo, l'arsenico e alcune sostanze radioattive (1); il presente studio è diretto a stabilire se l'origine che a quei fanghi è stata fino ad ora attribuita, sia più o meno attendibile.

Già ricordai come coll'attacco a caldo del fango con acqua regia si abbia formazione di un odore molto disgustoso, probabilmente dovuto a sostanze organiche che si decompongono. Lo stesso odore si sviluppa scaldando direttamente il fango, col qual trattamento viene a diminuire fortemente di peso; di più questo ultimo cimentato con calce sodata in un tubo. dà luogo a forte sviluppo di ammoniaca. Ripetei questa prova con un campione di fango del « Doccione » preso nel maggio scorso ed asciugato a 100°. Un grammo di tal campione fu trattato con calce sodata in un apparecchio di Varrentrapp e Will e l'ammoniaca fu raccolta in un tubo Peligot contenente una soluzione titolata di acido solforico. Da questa esperienza risulta che 100 gr. di fango (asciutto a 100°) contengono in peso gr. 2,8 di azoto.

Tutto ciò sta ad indicare che nei fanghi dei Bagni di Lucca è contenuta una sostanza organica azotata, probabilmente organizzata.

Di ciò possiamo renderci facile ragione osservando al microscopio i fanghi anche semplicemente così come furono prelevati dai crateri delle diverse sorgenti; si rimane sorpresi di vederli costituiti, oltrechè da materiali minerali diversi e da stracci di idrato ferroso ferrico, ancora da una miriade di corpuscoli organizzati i quali furono ampiamente studiati e descritti dal Gaspe-

(1) Rend. R. Accademia dei Lincei, II comunicazione (l. c.).

| S O S T A N Z A                                                                                                       | Quantità separata da gr. 1173,5 di fango | Quantità separata dal fango 0/00 | Quantità adoperata per le ricerche all'elettroscopio. | Dispersione in Volta all'ora |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|
| Campione complessivo del fango                                                                                        | —                                        | —                                | gr. 5                                                 | 338,4                        |
| Residuo inattaccato dall'acqua regia (Si O <sup>2</sup> ) . . .                                                       | gr. 750                                  | gr. 639,08                       | gr. 5                                                 | 23,7                         |
| Residuo dalla riduzione con SO <sup>2</sup> (contenente Ba, Sr Ca SO <sup>4</sup> Radio) . . . . .                    | 85                                       | 72,44                            | 5                                                     | 6,5                          |
| Solfuri (II gruppo) contenenti solfuro d'arsenico e tracce solfuro di Pb, Polonio o sottoprodotti del Radio . . . . . | 19                                       | 16,19                            | 5                                                     | 943,1                        |
| Residuo dall'ossidazione con cloro contenente solfato calcico + silice, Radio . . . . .                               | 8                                        | 6,82                             | 5                                                     | 10,1                         |
| Precipitato del III gruppo contenente Fe, Al, Mn (Solfati e silice gelatinosa) Torio-Attinio ? . . .                  | 280                                      | 238,6                            | 5                                                     | 340,0                        |
| Residuo dalla calcinazione per il IV gruppo contenente silice (Ca SO <sup>4</sup> tracce) . . . . .                   | 20                                       | 17,05                            | 5                                                     | inattivo                     |
| Precipitato del III gruppo bis (Mn e tracce di Fe)                                                                    | 3                                        | 2,56                             | 3                                                     | "                            |
| Precipitato del IV gruppo contenente manganese .                                                                      | 0,5                                      | 0,43                             | 0,5                                                   | "                            |
| Precipitato del V gruppo contenente carbonato calcico                                                                 | 5                                        | 4,27                             | 5                                                     | "                            |
| Residuo dei sali di Mg. Na. K . . . . .                                                                               | 3                                        | 2,56                             | 3                                                     | "                            |
|                                                                                                                       | 1173,5                                   | 1000,00                          |                                                       |                              |



rini nella Memoria: *Sulla così detta Crenothrix Kuhniana o Polispora in rapporto alla sorveglianza igienica delle acque potabili* <sup>(1)</sup>.

Questa sostanza organizzata azotata che accompagna i costituenti minerali dei fanghi, non può essere altro che quella protoplasmatica la quale costituisce gli esseri or rammentati.

Ho ricordato come si ritenga ormai giustamente dai più che la presenza del ferro nelle acque in discorso si debba riferire alla trasformazione delle piriti in solfato ferroso; ora è noto come i sali di ferro disciogliendosi nell'acqua subiscano una facile e notevole decomposizione idrolitica e come pel solfato ferrico questa porti ad un precipitato di idrato <sup>(2)</sup>.

Questo fatto mi è sembrato di grande importanza nello stabilire la genesi delle ocre rosse dei Bagni di Lucca e si è perciò che ho intrapreso le seguenti esperienze.

Ad una quantità determinata di acqua della sorgente « Doccione » posta in recipienti di vetro, aggiunti porzioni crescenti di una soluzione titolata di solfato ferroso che preparai appositamente all'atto di servirmene.

La proporzione del solfato ferroso (calcolato anidro) aggiunto per un volume totale di 100 cc. venne così stabilita:

|      |         |       |         |       |         |
|------|---------|-------|---------|-------|---------|
| N. 1 | 0,00003 | N. 13 | 0,01440 | N. 25 | 0,49500 |
| " 2  | 0,00007 | " 14  | 0,13200 | " 26  | 0,52800 |
| " 3  | 0,00014 | " 15  | 0,16500 | " 27  | 0,56100 |
| " 4  | 0,00028 | " 16  | 0,19800 | " 28  | 0,59400 |
| " 5  | 0,00056 | " 17  | 0,23100 | " 29  | 0,62700 |
| " 6  | 0,00084 | " 18  | 0,26400 | " 30  | 0,66000 |
| " 7  | 0,00112 | " 19  | 0,29700 | " 31  | 0,69300 |
| " 8  | 0,00144 | " 20  | 0,33000 | " 32  | 0,72600 |
| " 9  | 0,00288 | " 21  | 0,36300 | " 33  | 0,75900 |
| " 10 | 0,00422 | " 22  | 0,39600 | " 34  | 0,79200 |
| " 11 | 0,00516 | " 23  | 0,42900 | " 35  | 0,82500 |
| " 12 | 0,01200 | " 24  | 0,46200 | " 36  | 0,85800 |

Per confronto fu ripetuta una serie analoga adoperando acqua distillata. Osservando ciò che accadeva per l'acqua del Doccione, potei notare, per i numeri da 5 a 21 dopo pochi istanti, e più marcata dopo qualche ora, una opalescenza del liquido la quale poi proseguì in un intorbidamento giallastro che era più intenso per i primi numeri ed andava diminuendo fino a scomparire col n. 22.

<sup>(1)</sup> Atti della Società Toscana di Scienze Naturali in Pisa. Vol. XVI delle Memorie, 1898.

<sup>(2)</sup> U. Antony e G. Gigli, Gazzetta Chimica Italiana, 1895.

Tutte le soluzioni, eccetto i numeri dall'uno al 4 dettero, dopo poche ore, reazione di sali ferrosi e di sali ferrici coi due prussati rispettivamente rosso e giallo. Dopo un giorno l'intorbidamento proseguì fino al n. 32 e a poco a poco nei giorni successivi si estese fino al n. 36; contemporaneamente, tranne che per i nn. 1 a 4 (i quali non mostrarono nessun cambiamento sensibile dopo l'aggiunta del solfato ferroso) si depositarono al fondo degli altri recipienti delle ocre rossastre, fioccosi, costituite da idrato ferroso ferrico in varie gradazioni di colore.

Le soluzioni furono saggiate in seguito di tanto in tanto con prussiato rosso che fu sempre aggiunto di volta in volta a porzioni uguali delle diverse soluzioni, ponendone tanto quanto era strettamente necessario a dare la nota colorazione nel reagire col ferro ancora legato al residuo alogenico (ione  $\text{SO}^4$ ).

Ripetendo il saggio con prussiato rosso dopo cinque giorni, si può osservare che la colorazione appare sempre più intensa cominciando dal n. 5 (pel quale è appena visibile traguardando attraverso un grande spessore di liquido) fino al n. 36 e cioè per concentrazioni crescenti di sale ferroso aggiunto all'acqua del Doccione.

Non era qui il caso di estendere più minutamente le ricerche trattandosi di stabilire solo un principio di massima, pur tuttavia con questa esperienza rimane dimostrato:

1. Che il processo idrolitico si svolge in ragione diretta della diluizione.
2. Che è completo pel solfato ferroso, in quelle condizioni di temperatura, al di sopra del rapporto fra sale e acqua di 1 a 35000.
3. Che mentre per i numeri da 5 a 36 (al di sotto quindi di 1 a 35000) si ha deposizione di idrato ferroso ferrico, questa deposizione non si verifica più per i nn. da 1 a 4.

4. A queste estreme diluizioni il solfato ferroso è quindi tutto idrolizzato perchè non dà più la reazione dei sali di ferro, ed ha acquistato ancora uno stato particolare perchè più non precipita; lo stato colloidale.

Al di là di queste diluizioni (1:35000) giova notarlo, il colloide di ferro non risente l'azione degli elettroliti, nè tampoco quella di altri agenti che pur sarebbero capaci di disfarlo in soluzioni più concentrate. È certamente sotto questa forma e in queste proporzioni che si riscontra il ferro in quasi tutte le acque naturali e nelle quali non è tanto facile svelarlo senza ricorrere ad artifici, perchè più non dà la reazione caratteristica dell'ione Fe.

Gli stessi fenomeni ora ricordati si trovano eguali, in linea generale, per la serie di confronto fatta con acqua distillata.

Continuando l'osservazione delle soluzioni precedenti, provai a separare mediante filtrazione il deposito di idrato da qualcuno dei numeri elevati; anche lasciando a sè i filtrati per molto tempo (sempre alla temperatura ambiente) non si ha più formaziome d'idrato; l'idrolisi che si ammette vada nel senso:  $2\text{H}^2\text{O} + \text{FeSO}^4 = \text{Fe}(\text{OH})^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$  non progredisce

perchè sull'idrato, che via via si forma, si esplica l'azione solvente dell'acido solforico liberatosi: in altri termini l'idrolisi è legata alla concentrazione degli ioni  $\text{SO}^4$  che si trovano nel liquido.

Ho già fatto osservare come, a forti diluizioni, anche il sale ferroso possa dar luogo ad un idrato colloidale; di simili colloidi ottenuti per idrolisi si ha bene evidenza adoperando il nitrato o meglio il cloruro ferrico p. es. pei quali, anche in soluzione abbastanza concentrata, il processo idrolitico non conduce al disfacimento del colloide che invece ha sempre luogo per i solfati. È facile dare di ciò una spiegazione seguendo la teoria elettrica dei colloidi. I diversi idrati di ferro colloidali ottenuti in varia maniera, in ricerche di trasporto elettrico, rispecchiano un carattere positivo e quindi come tali precipitano in presenza degli anioni e specialmente con quelli plurivalenti. È questa la ragione per cui anche adoperando acqua distillata, nella quale non entrano in campo le azioni svariate delle sostanze disciolte, lo stato colloidale che si potrebbe determinare viene impedito dal bivalente anione  $\text{SO}^4$ . E che questo stato colloidale si formi si può dimostrare per l'acqua del Doccione p. es.: prendendo il liquido di uno dei numeri alti della serie anzidetta, liberato dal precipitato che si è depositato in seno ad esso, e ponendolo in un dializzatore; dopo molto tempo in questo finisce per rimanere un colloide di ferro.

Basandomi su tali osservazioni io riterrei che la formazione di molte delle ocre depositate da acque scorrenti in terreni in cui sia facile rinvenire delle piriti e che contengono solfati <sup>(1)</sup> pur non essendo soverchiamente ricchi di anidride carbonica, nè abitate da microrganismi, sia dovuto a questo semplice fenomeno idrolitico del solfato ferroso con passaggio per un idrato colloidale il quale si disfarebbe anche semplicemente per l'azione dell'anione  $\text{SO}^4$  per non dire di quella di altri elettroliti.

Ma nel caso dei fanghi dei Bagni di Lucca si deve aggiungere qualcosa di più perchè se, all'osservazione microscopica si possono distinguere degli stracci di idrato ferroso-ferrico, i quali dimostrano il modo di origine ora ricordato, la stessa osservazione tuttavia conduce alla scoperta di numerosi microrganismi associati al ferro e pei quali occorre una spiegazione.

Si è molto discusso sulla maniera con cui questi microrganismi assorbono il ferro e si modificano; chi vuole che il fatto dipenda da un'attitudine biologica elettiva, chi vi si oppone notando come anche delle guaine morte di tali animali siano ancora suscettibili di assorbire il ferro. Certo è che secondo l'ipotesi di molti e a detta ancora del Gasperini (l. cit.) il ferro « viene fissato sotto una forma speciale che non è quella delle precipitazioni fin qui note ».

<sup>(1)</sup> Le acque termali dei Bagni di Lucca contengono il radicale  $\text{SO}^4$  su di un litro da gr. 1,75 a gr. 1,41.



Studi più recenti, mi sembra, possono modificare le nostre opinioni su tale soggetto: per quanto tutte le sostanze proteiche, in molti casi, presentino un carattere anfotero in ricerche di trasporto elettrico, pure quelle che più comunemente si riscontrano in seno alle acque hanno sempre uno spiccato carattere negativo <sup>(1)</sup>.

L'osservazione che i microrganismi di numerose specie, quali si ritrovano in seno alle acque, vadano a formare un complesso colloidale carico negativamente, ha anzi fornito in questi ultimi tempi la maniera di depurare le acque stesse da quelle vegetazioni. Le sostanze che sembrano più adatte a determinare la precipitazione di tali colloidi in seno alle acque sono indubbiamente i colloidi di ferro già preparati <sup>(2)</sup> o i sali di ferro i quali si sa che in ultima analisi si riducono sotto una tal forma; quest'ultimo processo è adoperato su vasta scala in Lipsia.

Come si vede, il fatto fondamentale di tale depurazione risiede nel mettere in presenza due colloidi di segno contrario affinchè raggiunto o quasi il punto isoelettrico essi mutuamente precipitino.

Pei fanghi dei Bagni di Lucca non troverei ragione migliore di spiegazione; il sale ferroso idrolizzandosi, come abbiamo visto, passerebbe per lo stato d'idrato colloidale carico positivamente sul quale agirebbe il colloide complesso negativo costituito dai microrganismi, sia con un fenomeno analogo a quello della tintura da parte delle fibre se vuolsi, o, accettando la teoria elettrica di colloidi, per la mutua scarica dei due colloidi.

Infatti una ricerca di trasporto elettrico eseguito coi fanghi dei Bagni di Lucca ha mostrato come il complesso così precipitato possenga ancora chiaramente una carica negativa rimasta in eccesso sul punto isoelettrico, la quale indubbiamente appartiene a quella complessa vegetazione.

Sembra anche che questo colloide di ferro agisca con più energia sui colloidi di segno opposto, proprio nell'atto della sua formazione; ciò potrebbe spiegare perchè, quando il Gasperini (loc. cit.) sperimentava sullo sviluppo di analoghe vegetazioni sia con acque naturali, sempre ricche di elettroliti, sia con acque ad arte mineralizzate, cui veniva aggiunto dell'idrato di ferro colloidale (di Graham) questo non aveva quasi nessuna azione sullo sviluppo dei microrganismi e sulla loro maniera di fissare il ferro, forse anche perchè già subito precipitato dagli elettroliti in presenza; mentre invece il Pellegrini <sup>(3)</sup> aggiungendo a culture di microrganismi molto simili a quelli del Gasperini, del solfato ferroso (in concentrazioni tali che subiva in gran parte la dissociazione per formare il noto deposito) otteneva che il ferro si fissava abbondantemente sulle pareti dei corpuscoli organizzati.

<sup>(1)</sup> Wilhelm Biltz e Otto Kröhnke, Centr. Blatt, pag. 1545, B. I. 1904.

<sup>(2)</sup> H. Schweikert, Arch. Pharm. 1907, 245, <sup>12</sup>/<sub>25</sub>.

<sup>(3)</sup> *Sulla genesi dei tubercoli ferruginosi nelle condotture*. Congr. naz. d'Igiene, Torino, sett.-ott. 1898.

Infine non va trascurata l'azione che su questo colloide di ferro formato per idrolisi nelle acque dei Bagni di Lucca avrebbero gli elettroliti esistenti nell'acqua stessa ed anche — ce lo dimostra l'esame chimico fisico delle ocre stesse — i colloidi negativi di arsenico e silicio; gli altri colloidi metallici che sono stati trovati in seno alle acque minerali <sup>(1)</sup>; ma più ancora le sostanze radioattive, contenute nelle sorgenti <sup>(2)</sup>, per le radiazioni che esse emettono <sup>(3)</sup>, tutti quanti associati, come ultimo fatto, al ferro per fenomeni di assorbimento e adsorbimento determinati da stati colloidali.

Concludendo, le « ocre rosse » dei Bagni di Lucca avrebbero origine in seguito ad un processo idrolitico dei sali di ferro disciolti nelle acque. In questo processo si passerebbe per uno stato colloidale dell'idrato di ferro il quale verrebbe precipitato sia dai microrganismi contenuti nelle acque, sia ancora dai diversi elettroliti come pure dalle sostanze radioattive.

Allo scopo di portare un maggior contributo sulle cognizioni che oggi abbiamo intorno a questi fanghi così interessanti, ho ora intrapreso degli studi sui materiali posti in vicinanza delle sorgenti e nella regione in cui quelle scaturiscono.

Chimica. — *Sul perossido di mercurio* <sup>(4)</sup>. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per spiegare la scomposizione catalitica dell'acqua ossigenata per opera di diverse sostanze, si ammette che a spese dell'acqua ossigenata avvenga la formazione di ossidi superiori instabili, i quali tosto si scindono rigenerando il corpo attivo con sviluppo di ossigeno. A questa classe di fenomeni si ricollegano le cosiddette reazioni di riduzione operata dall'acqua ossigenata, dove pure si ammette che in principio si abbia una vera e propria ossidazione o in certi casi anche addizione di acqua ossigenata, ma che i prodotti superiori che si formano, si scindano tosto in sostanze diverse a seconda delle condizioni in cui l'esperienza viene eseguita. È perciò interessante poter stabilire dal punto di vista chimico l'esattezza di tali supposizioni con l'isolare e studiare i perossidi che si suppongono formarsi. In diversi casi il problema è stato risolto.

<sup>(1)</sup> Garrigon F., Comp. rend. 1904.

<sup>(2)</sup> L'acqua del Doceone da me esaminata in un apparecchio Engler e Siercking, adoperando un elettroscopio Exner, mostra una dispersione di 80 Volta all'ora.

<sup>(3)</sup> Henry e Mayer, Comp. rend. 1904.

<sup>(4)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

Il mercurio agisce per catalisi sull'acqua ossigenata ed il suo ossido  $\text{HgO}$  si riduce con essa passando a seconda delle condizioni a  $\text{Hg}_2\text{O}$  oppure a mercurio metallico. Questi fenomeni catalitici hanno trovata la loro spiegazione chimica nel perossido di mercurio preparato recentemente dal sig. Antropoff <sup>(1)</sup> nell'Istituto chimico diretto dal prof. Bredig di Heidelberg. Il Bredig <sup>(2)</sup> aveva già osservato nei suoi studi sopra la catalisi dell'acqua ossigenata per mezzo del mercurio che se si versa alla temperatura ordinaria su del mercurio dell'acqua ossigenata al 10-11 %, la superficie del mercurio si ricopre tosto di un velo di color giallo-rosso intenso e successivamente principia la catalisi dell'acqua ossigenata con sviluppo di ossigeno; catalisi che violenta per qualche minuto improvvisamente si arresta per ricominciare dopo qualche secondo con ripetizione periodica del fenomeno e conseguente sparizione e riapparizione della sostanza superficiale giallo-rossa. I tentativi per isolare questa sostanza non essendo riusciti per la sua instabilità, Antropoff ha sostituito il mercurio metallico con il suo ossido  $\text{HgO}$ , riuscendo dopo un lungo contatto a isolare il perossido di mercurio  $\text{HgO}_2$ . Poichè tracce di alcali determinano una veloce scomposizione del perossido mentre questa è impedita dalla presenza di tracce di  $\text{H}^+$  — ioni, Antropoff opera nel seguente modo: L'ossido di mercurio rosso ottenuto per via secca dal nitrato, e che contiene tracce di acido in forma di nitrato basico, viene fatto reagire a bassa temperatura con acqua ossigenata al 30 %. Si ottiene così dall'ossido rosso una sostanza rosso-bruna che analizzata corrisponde alla formula  $\text{HgO}_2$ , e possiede tutti i caratteri dei perossidi.

Io ho ripetuto le esperienze ponendomi nelle condizioni stesse di Antropoff e non posso che confermare pienamente le ricerche di detto autore.

La temperatura migliore di reazione è compresa fra  $0^\circ$  e  $-5^\circ$ ; in tali condizioni l'ossido rosso di mercurio posto in contatto con una forte quantità di acqua ossigenata al 30 % si trasforma lentamente dapprima in una sostanza rosso-viva che poscia diventa rosso-bruna. Il contatto può essere prolungato per diverse ore senza che si osservi la minima scomposizione. Il perossido formatosi io lo filtrai attraverso carta ed alla pompa, poscia lo lavai con poco alcool e poi con etere anidro fino ad asportare l'acqua ossigenata in eccesso.

Il procedimento analitico da me seguito consiste nel prendere una porzione non pesata del precipitato e gettarlo in una soluzione di ioduro potassico acido per acido solforico. Il perossido si scioglie lentamente con messa in libertà dello iodio. Dopo circa un'ora si porta la soluzione a volume noto, e su di una aliquota si titola lo iodio con l'iposolfito sodico, mentre nel rimanente del liquido si determina il mercurio sotto forma di solfuro  $\text{HgS}$ .

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 12, 585 (1906).

<sup>(2)</sup> Bredig und Weinmayr, Eine periodische Kontaktkatalyse. Z. phys. Chemie, 42, 601 (1903).



ESPERIENZA 1<sup>a</sup>. — Il contatto dell'ossido mercurico con l'acqua ossigenata è stato della durata di circa 15 minuti.

HgS pesato gr. 0,9315 corrispondente a gr. 0,8672 di HgO.

O (attivo) gr. 0,0109.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,169.

ESPERIENZA 2<sup>a</sup>. — Il contatto con l'acqua ossigenata è durato circa tre ore.

HgS pesato gr. 0,7222 corrispondente a gr. 0,6724 di HgO.

Ossigeno attivo gr. 0,0498.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 2,00.

In seguito io ho cercato se fosse possibile la formazione di questo perossido in modo diverso, e precisamente se si potesse ottenere per precipitazione dei sali mercurici messi in presenza di acqua ossigenata: le esperienze istituite a tale scopo ebbero risultato positivo.

Io aveva già da tempo osservato che se si mescola alla temperatura ordinaria una soluzione acquosa concentrata di cloruro mercurico con una certa quantità di acqua ossigenata al 30 %, e si aggiunge di poi una soluzione di idrato potassico o sodico in eccesso, si forma un precipitato rosso-vivo che immediatamente si scompone passando al giallo e finalmente con sviluppo fortissimo di calore e ossigeno si ottiene del mercurio metallico. In queste condizioni il precipitato primitivo rosso si scompone perchè evidentemente vi concorrono l'eccesso dell'alcali e l'elevata temperatura. Se invece si impiegano soluzioni alcooliche di idrato alcalino e cloruro mercurico, è sufficiente operare alla temperatura di 0° perchè il precipitato rosso possieda una sufficiente stabilità e si possa raccogliere su filtro e lavarlo fino a eliminazione completa dell'acqua ossigenata in eccesso.

Vedremo che il precipitato rosso è costituito dal perossido di mercurio.

Per prepararlo si opera nel seguente modo: in una bevutina a collo stretto si pongono cem. 5 di soluzione alcoolica di cloruro mercurico (gr. 32 di HgCl<sub>2</sub> in cem. 100 di soluzione) si aggiungono cem. 10 di acqua ossigenata al 30 %, poi con un po' di alcool si ridiscioglie il precipitato di cloruro mercurico formatosi e si raffredda tutta la soluzione a 0°. Dopo poco tempo si aggiunge la quantità teorica di soluzione alcoolica di idrato potassico perchè precipiti HgO e si agita. Il precipitato al primo istante giallo diventa tosto di un bel colore rosso-vivo. Non si avverte che un lentissimo sviluppo di gas anche quando si mantenga il precipitato in contatto al liquido per diverso tempo alla temperatura ambiente.

Per raccogliarlo si filtra alla pompa attraverso carta e lo si lava fino a eliminazione dell'acqua ossigenata in eccesso. Il miglior liquido di lavaggio è l'etere anidro raffreddato a 0°. L'alcool si presta assai meno, poichè il

precipitato dapprima rosso-vivo diventa coi successivi lavaggi giallo-scuro con evidente ossidazione dell'alcool senza sviluppo di ossigeno.

Le esperienze 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> si riferiscono a precipitati lavati con l'alcool, le altre a precipitati lavati con l'etere. L'analisi venne eseguita nel modo detto sopra.

ESPERIENZA 1<sup>a</sup>. — HgS pesato gr. 0,5375 corrispondente a gr. 0,5004 di HgO

Ossigeno attivo gr. 0,0062.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,167.

ESPERIENZA 2<sup>a</sup>. — HgS = gr. 0,4155 ; HgO = gr. 0,3868.

Ossigeno attivo gr. 0,01556.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,544.$

ESPERIENZA 3<sup>a</sup>. — HgS = gr. 0,4885 ; HgO = gr. 0,4548

Ossigeno attivo gr. 0,0257.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,762.$

ESPERIENZA 4<sup>a</sup>. — HgS = gr. 0,9880 ; HgO = gr. 0,9198.

Ossigeno attivo gr. 0,054.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,793.$

ESPERIENZA 5<sup>a</sup>. — HgS = gr. 0,4607 ; HgO = gr. 0,4289.

Ossigeno attivo gr. 0,0326.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 2,02.$

Le analisi dimostrano che qualora si riesca a impedire completamente la scomposizione, il rapporto mercurio : ossigeno è di 1 : 2 corrispondente alla formola HgO<sub>2</sub>.

Il perossido di mercurio così ottenuto è una sostanza apparentemente amorfa di color rosso-mattone. Con l'acqua si scompone lentamente con formazione di acqua ossigenata, ossido di mercurio giallo e sviluppo di ossigeno.

Con gli acidi si scioglie formando sali mercurici e acqua ossigenata. Con l'acido cloridrico sviluppa cloro. Libera lo iodio dal ioduro di potassio e decolora la soluzione di permanganato potassico. Esso si comporta perciò come un vero perossido.

Il perossido HgO<sub>2</sub> preparato col metodo di Antropoff è anche allo stato asciutto abbastanza stabile, ottenuto per precipitazione invece si scompone assai rapidamente passando ad ossido mercurico. Preparato col metodo di Antropoff non dimostra possedere acqua di costituzione. Non risolvibile rimane il problema nel caso che sia ottenuto per precipitazione: è però probabile, visto il modo di formazione, che anche in questo caso non contenga acqua.

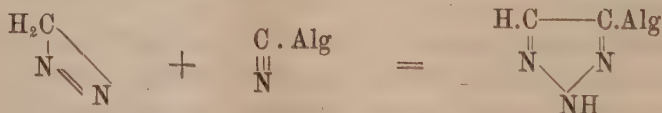
Il comportamento del perossido di mercurio rispetto a quelli di magnesio, zinco e cadmio è in relazione colla disposizione degli elementi nel sistema periodico. La stabilità assai limitata del perossido di mercurio è in relazione col carattere debolmente positivo dell'elemento.

I perossidi si formano coi seguenti metodi: lenta combustione (autossidazione) alla temperatura ordinaria; azione dell'ossigeno a temperatura elevata; azione dell'ozono; e soprattutto azione dell'acqua ossigenata. Si può ritenere sufficientemente provato che il perossido di mercurio si possa ottenere anche per azione dell'ozono sul mercurio metallico, come risulta dalle recenti esperienze di Manchot e W. Kampschulte <sup>(1)</sup>. Questi autori studiando il comportamento dell'ozono sul mercurio a diverse temperature hanno osservato sulla superficie del metallo a 238° un fuggevole straterello di una sostanza giallo-bruna. Verosimilmente si tratta della formazione di perossido di mercurio, che sebbene sia instabilissimo tuttavia può formarsi anche ad elevata temperatura, come diversi altri esempi lo dimostrano.

Infine faccio osservare come il nuovo nome di « perossidati » introdotto da Bredig <sup>(2)</sup> per differenziare i perossidi ottenuti per azione dell'acqua ossigenata, dai perossidi  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ , non sia, a parer mio, necessaria. I nomi di antozonidi, di olossidi, di molossidi, di perossidati, vogliono tutti significare la stessa classe di corpi, quelli che con Mendeleyeff si chiamano perossidi ed hanno metodi di formazione e comportamento chimico ben distinte dagli ossidi superiori del piombo e del manganese.

**Chimica.** — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. III. Composti alogenati* <sup>(3)</sup>. Nota di A. TAMBURELLO ed A. MILAZZO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Al pari del cianogeno gassoso i suoi derivati alogenati reagiscono abbastanza vivacemente coi diazo-idrocarburi grassi, in soluzione eterea alquanto concentrata, fornendo prodotti di reazione che per la loro genesi corrispondono perfettamente ai due tipi di nitrili di cui fu parola nelle Note precedenti. Avviene cioè in primo luogo un'addizione del derivato alogenato con il diazo-idrocarburo, molecola per molecola, secondo lo schema



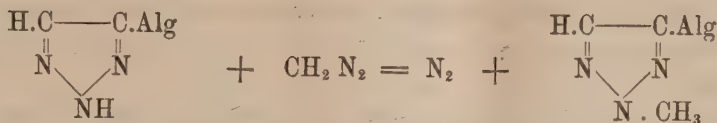
<sup>(1)</sup> Berichte, 40, 2891 (1907).

<sup>(2)</sup> Loco citato.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.



Ma il prodotto ottenuto in seno alla soluzione di diazo-composto lascia eterificare assai facilmente l'idrogeno immidico, fornendo gli eteri N-alchilici:



Sostanze di questo secondo tipo sono quelle che di preferenza si ricavano. Tuttavia fu possibile, in un solo caso, isolare anche il prodotto intermedio risultante dalla semplice addizione non seguita da ulteriore eterificazione, e fu questo nella reazione fra diazo-etano e cloruro di cianogeno, operandosi in soluzione eterea estremamente diluita, analogamente a quanto da Peratoner ed Azzarello fu fatto rilevare nelle Note precedenti. Generalmente però tali prodotti di semplice addizione sono in quantità talmente esigua da rendersene impossibile la separazione, quand'anche si usino tutte le precauzioni indicate pel cianogeno gassoso.

Noi crediamo di potere spiegare tali piccole divergenze tra il comportamento del cianogeno e quello dei suoi derivati alogenati, tenendo presente l'osservazione che la vivacità con cui questi ultimi reagiscono coi diazoidrocarburi è affievolita, certamente per la presenza dell'alogeno nella molecola. Ciò si arguisce dal diverso sviluppo di calore, dal movimento che si produce nel solvente e dalla durata della reazione che richiede talvolta varie ore acciocchè sia completa, finchè sia sparito cioè il colore giallo del diazo-composto. Nel caso del cianogeno, invece, tutte le reazioni avvenivano quasi istantaneamente, qualunque fosse la diluizione a cui si operava. Riteniamo poi che i nostri derivati di addizione semplice, essendo di natura più acida di quelli non alogenati, più facilmente subiscono l'azione eterificante ulteriore del diazo-composto.

Quantunque non abbiamo dimostrato per altra via la costituzione dei nostri composti alogenati, pure non ci sembra in alcun modo dubbio che essi siano da considerarsi come derivati del nucleo osotriazolico, e ciò asseriamo data la perfetta analogia fra le esperienze attuali e quelle prima eseguite col cianogeno gassoso, il quale può ben ritenersi, agli effetti di questa reazione, come cianuro di cianogeno.

Per altro i composti in parola sono, a somiglianza dei derivati osotriazolici, sostanze molto stabili, che a pressione ridotta distillano del tutto inalterate. La difficoltà con cui cedono l'alogeno nelle determinazioni secondo Carius indica poi chiaramente che esso non è unito all'azoto bensì al carbonio.

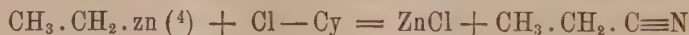
I migliori rendimenti si ebbero col cloruro, mentre scemavano nella reazione col bromuro per lieve resinificazione dei prodotti. Dallo joduro non

ci fu possibile ricavare alcun composto definito. La reazione col diazo-idrocarburo è bensì sufficientemente viva, però dopo eliminazione del solvente (etere) rimangono solamente sostanze resinose. La vivacità della reazione diminuisce poi per i derivati alogenati col crescere del peso atomico dell'alogeno, essendo maggiore pel cloruro che pel bromuro e joduro di cianogeno, e così via.

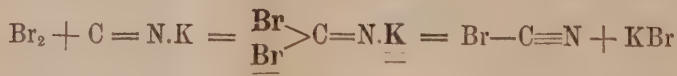
Il diazo-etano si è mostrato anche in queste esperienze <sup>(1)</sup> come reattivo più energico del corrispondente derivato del metano, il cui impiego ha costantemente richiesto un tempo alquanto più lungo per il completamento della reazione.

Per l'identità delle presenti reazioni con quelle che si verificano col cianogeno gassoso siamo infine condotti a riconfermare che il gruppo cianogeno dei derivati alogenici deve contenere, come il cianogeno stesso, triplo legame fra carbonio e azoto. Solamente le formule  $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$  sono in accordo con le nostre esperienze di sintesi di osotriazoli le quali scartano le altre tutt'oggi considerate, con atomi di carbonio bivalente essendo atomi di tale natura indifferenti all'azione dei diazo-idrocarburi grassi <sup>(2)</sup>.

La caratteristica dei diazo-composti grassi come reattivi è appunto quella che avvenendo le reazioni a temperatura anche molto bassa, non possono a buona ragione verificarsi trasposizioni molecolari, e che perciò la dimostrazione di strutture e di legami è notevolmente facilitata. D'altronde noi veniamo così a confortare l'esperienza di H. Gal <sup>(3)</sup> il quale nella reazione dello zinco-etile sul cloruro di cianogeno ricavò soltanto propionitrile:



Nè può aver peso l'osservazione che questi derivati alogenati si ricavano da alogeno libero e cianuri metallici, questi ultimi ormai indubbiamente riconosciuti per iso-cianuri. Nef ha già fatto vedere in qual modo si comporta in simili casi l'atomo di carbonio bivalente; ed a questa stregua nessuna difficoltà s'incontra a derivare p. es. il bromuro di cianogeno dall'isocianuro di potassio:



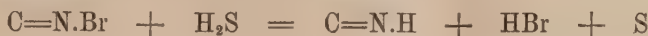
<sup>(1)</sup> Vedi le Note precedenti di Peratoner ed Azzarello.

<sup>(2)</sup> Vedi le Note precedenti di Peratoner ed Azzarello e quelle susseguenti di Peratoner e Palazzo sull'acido prussico.

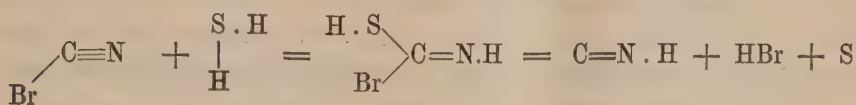
<sup>(3)</sup> Comp. rend., 66, 48 (1868).

<sup>(4)</sup>  $\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$ .

F. D. Chattaway e J. M. Wadmore <sup>(1)</sup> considerando i derivati alogenati del cianogeno come composti alogeno-immidici  $C \equiv N$ . Alg si basano, in questa interpretazione, semplicemente sulla facilità con la quale l'alogeno viene dai vari reattivi eliminato dalla molecola. Ora è da obiettare in primo luogo che di fronte alle nostre esperienze di sintesi, semplici reazioni a doppio scambio, con eliminazione di alogeno, nulla di rigoroso provano. E d'altro canto composti così semplici, costituiti da pochi atomi, quali appunto questi alogenidi, sono dotati di eminente potere additivo, come del resto le stesse nostre ricerche dimostrano. Non può quindi escludersi la possibilità che le reazioni scritte dai succitati autori, ad es.

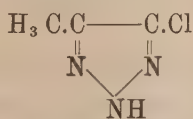


siano da interpretarsi secondo schemi come il seguente od altri simili



Il problema a nostro avviso non era risolvibile se non mediante sintesi assai blanda, e noi crediamo di averne fornito la dimostrazione.

*3-cloro-4-metil-osotriazolo.*



Versandosi una soluzione eterea (all'1 %) di cloruro di cianogeno in una soluzione ben raffreddata di diazo-etano (da 3 cmc. di nitroso-etil-uretano e 40 cmc. di etere assoluto) diluita con 300 cmc. di etere assoluto, non si osserva alcun svolgimento gassoso, però dopo circa 4 ore l'intera massa è già decolorata. Per eliminazione del solvente si ottiene un liquido quasi incolore che non tarda a condensarsi in una massa di cristalli tabulari duri, incolori; questi cristalli spremuti fra carta per eliminare le tracce d'olio che li inquinano, si cristallizzano ripetute volte dal benzolo anidro e si ottengono in tal modo sotto forma di aghetti bianchi, splendenti, leggeri, con p. f. 77-78°.

All'analisi:

Gr. 0,2614 di sostanza fornirono gr. 0,2980 di anidride carbonica e gr. 0,0897 di acqua.

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc., 81, 191 (1902).



Gr. 0,0989 di sostanza diedero cmc. 30,5 di azoto misurati a 20° ed a 766 mm.

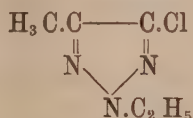
Gr. 0,1934 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, diedero gr. 0,2356 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,0582 di cloro.

Su cento parti:

|     | Trovato | Calcolato per $C_8H_4N_2Cl$ |
|-----|---------|-----------------------------|
| C   | 31,10   | 30,63                       |
| H   | 3,81    | 3,42                        |
| N   | 35,56   | 35,74                       |
| Cl. | 30,08   | 30,21                       |

Il prodotto da noi analizzato si scioglie nell'acqua con reazione acida e dà: col nitrato d'argento un precipitato bianco, fioccoso, che non si altera alla luce ed è solubile in ammoniaca; col cloruro mercurico un precipitato bianco polveroso, col solfato di rame un precipitato azzurrognolo fioccoso.

*N-etil-3-cloro-4-metil-osotriazolo.*



In una soluzione eterea di diazo-etano (da 3 cmc. di nitroso-etil-uretano) ben raffreddata si versa la soluzione di un grammo di cloruro di cianogeno in 10 cmc. di etere. Alla fine della reazione, abbastanza vivace, si ottiene per allontanamento del solvente un liquido appena giallognolo, di odore grato, discretamente volatile, che alla pressione di 40 mm. distilla incolore a 86-88°. È insolubile in acqua, e in soluzione acquoso-alcoolica non dà precipitato nè con nitrato d'argento, nè con solfato di rame o con cloruro mercurico.

All'analisi:

Gr. 1949 di sostanza fornirono gr. 0,2922 di anidride carbonica e gr. 1014 di acqua.

Gr. 0,1102 di sostanza diedero cmc. 27,5 di azoto a 20° e a 762 mm.

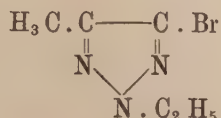
Gr. 0,2511 di sostanza riscaldata a 200° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2416 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0597 di cloro.

Gr. 0,2916 di sostanza riscaldati a 270° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2843 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0703 di cloro.

Su cento parti:

|     | Trovato        | Calcolato per $C_8H_8N_3Cl$ |
|-----|----------------|-----------------------------|
| C   | 40,89          | 41,23                       |
| H   | 5,78           | 5,49                        |
| N   | 28,62          | 28,86                       |
| Cl. | 23,77    24,14 | 24,39                       |

*N-etil-3-bromo-4-metil-osotriazolo.*



Operandosi nel modo anzidetto, con soluzioni discretamente concentrate di diazo-etano e con bromuro di cianogeno sublimato, anidro, si ottiene un liquido di odore grato il quale alla pressione di 30 mm. distilla incolore a 84-85°.

All'analisi:

Gr. 0,2636 di sostanza diedero gr. 0,3100 di anidride carbonica e gr. 0,1040 di acqua.

Gr. 0,1856 di sostanza fornirono cmc. 36,8 di azoto misurati a 24° ed a 759 mm.

Gr. 0,2249 di sostanza riscaldati a 270° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2225 di bromuro di argento corrispondenti a gr. 0,0947 di bromo.

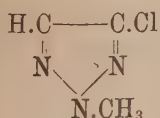
Su cento parti:

|    | Trovato | Calcolato per $C_8H_8N_3Br$ |
|----|---------|-----------------------------|
| C  | 32,07   | 31,57                       |
| H  | 4,38    | 4,21                        |
| N  | 22,20   | 22,10                       |
| Br | 42,10   | 42,10                       |

Il liquido in parola è insolubile in acqua e in soluzione acquoso-alcoolica si comporta in modo affatto analogo al composto clorurato descritto precedentemente.

*Il prodotto non eterificato* si ottiene in questo caso in quantità irrisoria. Soluzioni eterie diluite dei due corpi (diazo-etano e bromuro di cianogeno) messe a reagire non si scolorano che lentamente.

*N-metil-3-cloro-osotriazolo.*



Con soluzioni discretamente concentrate e fredde di diazo-metano e di cloruro di cianogeno si ottiene, a reazione completa, e dopo eliminazione del solvente, un liquido di odore grato che alla pressione di 39 mm. distilla incolore fra 62-65°.

All'analisi:

Gr. 0,2028 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2400 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0593 di cloro.

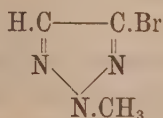
Su cento parti:

|    | Trovato | Calcolato per $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ |
|----|---------|---------------------------------------------------------|
| Cl | 29,24   | 30,21                                                   |

Nelle varie determinazioni di alogeno eseguite su questa sostanza non abbiamo potuto avere numeri migliori di questi ora riferiti, essendosi costantemente verificate sopra 260° violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* anche qui si ottiene in quantità trascurabile.

*N-metil-3-bromo-osotriazolo.*



Operandosi nel modo anzidetto si ottiene un liquido volatile, di odore pungente, che provoca la lagrimazione; alla pressione di 22 mm. esso distilla incolore fra 62-65°.

Gr. 0,2355 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2653 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,1129 di bromo.

Su cento parti:

|    | Trovato | Calcolato per $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}$ |
|----|---------|---------------------------------------------------------|
| Br | 47.94   | 49,38                                                   |

Per il riscaldamento sopra 260° si verificarono anche in questo caso violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* si ottiene anch'esso, ma in quantità non isolabile.

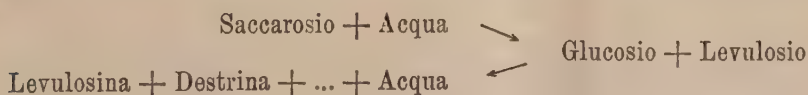


Fisiologia vegetale. — *Su la reversione nei funghi* <sup>(1)</sup>. Nota di E. PANTANELLI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Durante i miei studii su la meccanica di secrezione degli enzimi ho trovato che l'*invertasi* o invertina dei funghi passa con grande facilità da l'idrolisi del saccarosio a la ricostituzione di saccaridi più complessi partendo da lo zucchero invertito <sup>(2)</sup>.

La *reversione* in soluzioni concentrate di glucosio, fruttosio o zucchero invertito, è nota specialmente per il lavoro di Wohl <sup>(3)</sup>. Già diversi autori avevano osservato che la cottura prolungata con acidi distrugge parzialmente i monosi; Grimaux e Lefèvre <sup>(4)</sup> trovarono poi che con glucosio ed 8 volte tanto HCl al 5 % si forma una destrina, e così dal galattosio. D'altra parte è noto, che tutte le leggi empiriche o teoriche che stabiliscono l'andamento dell'inversione del saccarosio con acidi, valgono fino ad una concentrazione del 30 % di zucchero. Wohl ha dimostrato, che si può invertire il saccarosio anche in soluzioni molto più concentrate pur di adoperare meno acido che sia possibile (p. es. 5 p. di HCl per 100.000 p. di zucchero). Se si adopera più acido; l'inversione non è più completa, perchè entra in scena la *reversione*.

Tale condensazione è dovuta al riscaldamento con acido, e non accade se si riscalda lo zucchero con acqua pura. Dei due esosii che costituiscono lo zucchero invertito, il levulosio è quello che più facilmente si condensa e forma una *levulosina*, carbidrato colloide simile alle destrine, che si lascia idrolizzare totalmente se il riscaldamento non è durato più di mezz'ora, ma, se il riscaldamento durò un'ora, si può idrolizzare solo per  $\frac{1}{4}$ . Anche il glucosio si condensa, ma in minor grado del levulosio, in prodotti destrinoidi. Ad ogni modo vediamo, che non si può parlare di *ricostituzione* del saccarosio, nè di vera reversibilità della reazione; abbiamo piuttosto questo schema:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

<sup>(2)</sup> *Proinvertasi e reversibilità dell'invertasi nei Mucor*, Rendic. Accad. Lincei, (5), vol. XV, I sem., pag. 587, (1906); *Ulteriori ricerche sull'influenza dei colloidi su la secrezione ecc.*, Annali di Botanica, vol. V, pag. 250 (1906); *Secrezione reversibile*, Ivi, pagg. 532-416 (1906).

<sup>(3)</sup> *Zur Kenntniss der Kohlenhydrate*, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, pag. 2084 (1890).

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, vol. CIII, pag. 146 (1887).

Wohl seguendo l'inversione di 80 g. saccarosio + 20 g. acqua + 5: 10000 HCl ha trovato che essa è massima dopo 35' di riscaldamento a 100° (94,76 % di saccarosio sono trasformati in zucchero invertito): prolungando il riscaldamento compare la reversione; dopo 120' g. 59 % di zucchero invertito sono condensati.

E. Fischer <sup>(1)</sup> ha ottenuto una condensazione assai più cospicua con il glucosio (30-35 %) sciogliendolo in acido cloridrico concentrato a temperatura della stanza; ma in questo caso non si formano destrine, bensì *isomaltosio*, un glucobiosio non fermentabile, il quale dà un osazone solubile nell'acqua bollente, insolubile nella fredda, in cui precipita a fiocchi, costituiti però da aghetti cristallini. Differisce dal maltosazone per diverse proprietà fisiche. Questo isomaltosio sintetico non è attaccato da nessun enzima, ha debole potere destrogiro e differisce dal maltosio <sup>(2)</sup>.

Poco dopo, A. Croft Hill <sup>(3)</sup> trovò che la maltasi di lievito fabbrica in soluzioni, che contengono il 40 % di glucosio, il 6 % di un disaccaride, che egli ritenne per maltosio. Emmerling dimostrò <sup>(4)</sup> poi che non è maltosio che si forma, ma isomaltosio identico a quello trovato da E. Fischer. Croft Hill in seguito ha modificato le sue idee e ritiene <sup>(5)</sup> che accanto all'isomaltosio di Fischer si formi un altro zucchero biosio, che egli chiama *revertosio*. Questo disaccaride si può ottenere in forma di croste cristalline, fortemente igroscopiche, il cui potere rotatorio misura circa  $\alpha_D = +91.5^\circ$ , e il cui potere riduttore misura appena il 47 % di quello del maltosio; l'osazone è inattivo e fonde a 173°-174°.

Croft Hill ha ottenuto uno zucchero simile anche facendo agire la diastasi *Taka* (di *Aspergillus Oryzae*) <sup>(6)</sup> e l'estratto di pancreas <sup>(7)</sup> su glucosio al 60 %.

È da notarsi però che la percentuale di zucchero sintetizzata nelle esperienze di questi autori è sempre assai bassa. Si direbbe quasi che i prodotti della sintesi ostacolino fortemente l'azione dell'enzima. Lo stesso vale anche per la sintesi dell'*isolattosio* da glucosio e galattosio secondo Fischer ed Armstrong <sup>(8)</sup>.

Armstrong ha poi studiato più da vicino la sintesi del maltosio ed iso-

<sup>(1)</sup> *Synthese einer neuen Glucobiose*, Ber. chem. Ges., XXIII, pag. 3687 (1890).

<sup>(2)</sup> E. Fischer, *Ueber die Isomaltose*, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, pag. 3024 (1895).

<sup>(3)</sup> *Reversible zymohydrolysis*, Journ. chem. Society, LXXIII, pag. 634 (1898).

<sup>(4)</sup> *Synthetische Wirkung den Hefenmaltose*, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, pag. 600 (1901); Croft Hill, *ivi*, pagg. 1380-1384; Emmerling, *ivi*, pagg. 2206-2207.

<sup>(5)</sup> *Chemiker-Zeitung*, Bd. XXVII, pag. 391 (1903); Journ. chem. Society, LXXXIII, pag. 578 (1903).

<sup>(6)</sup> Proc. Chem. Society, XVII, pag. 184 (1901).

<sup>(7)</sup> Journ. of Physiology, XXVIII, pag. 4 (1902).

<sup>(8)</sup> Ber. chem. Ges., XXXV, pagg. 3144-3153 (1902).

maltosio (<sup>1</sup>). La maltasi forma dal glucosio l'isomaltosio, che essa non può decomporre, ma che viene scisso facilmente da l'emulsina, mentre l'emulsina sintetizza dal glucosio il maltosio, che essa non attacca, ma che viene idrolizzato da la maltasi. Sembra dunque che non si possa mai parlare di vera reversione nel senso fisico-chimico, perchè l'attività sintetica di un enzima porterebbe sempre a prodotti diversi da quelli attaccati dall'enzima stessa in attività idrolitica.

Forse la ragione di questo fatto sta nella concentrazione dell'acqua, la cui influenza è stata trascurata da tutti questi autori, anche da Visser (<sup>2</sup>), il quale per primo ha osservato il potere sintetico dell'invertasi. Infatti Pottevin ha dimostrato per la lipasi (<sup>3</sup>) che l'eterificazione è tanto più debole quanta più acqua è presente, e che l'enzima agisce indifferentemente nei due sensi, purchè la quantità di acqua sia la stessa. È da notarsi che Pottevin ha ottenuto sintesi perfino dell'86 %, le massime sintesi enzimatiche fino ad ora conosciute.

L'invertasi o meglio la *revertasi* delle muffe da me adoperate è però assai più potente della maltasi impiegate da Croft Hill, Emmerling etc. La reversione dello zucchero invertito in presenza dell'enzima secreto o dell'enzima intracellulare di *Mucor Mucedo*, *M. stolonifer*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum*, è già cospicua nella soluzione-tipo al 20 %, che io ho di solito adoperato (<sup>4</sup>), beninteso, se c'è *revertasi*, ossia se l'enzima possiede attività reversiva. Talvolta invece prevale l'attività inversiva in misura tale, che quella reversiva rimane totalmente mascherata.

Per *dimostrare la presenza* della revertasi faccio agire il liquido enzimatico su una soluzione al 40 % di zucchero invertito, preparata sciogliendo 40 g. di saccarosio cristallizzato in 100 cc. di acqua, poi aggiungendo 5 cc. di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decinormale, e tenendo il miscuglio in un bicchiere aperto sul bagnomaria bollente per un'ora, in modo che il volume diminuisca alquanto. Si raffredda poi rapidamente, si neutralizza con 5 cc. di NaOH decinormale e si riporta con acqua a 100 cc. Operando in questo modo si riesce ad utilizzare fino al 97-98 % del saccarosio; di più non è possibile per la forte concentrazione dello zucchero, come Wohl (l. c.) ha mostrato.

Per misurare l'azione reversiva dell'enzima tengo 10 cc. di questa soluzione-tipo di zucchero invertito, *appena preparata*, con 10 cc. di liquido enzimatico a 56° per un'ora, dopo di che porto *subito* senza neutralizzare,

(<sup>1</sup>) Proc. Royal Society. LXXVI, ser. B, pagg. 592-599 (1905).

(<sup>2</sup>) *Reaktionsgeschwindigkeit u. chem. Gleichgewicht in hom. Syst.*, Zeitschr. f. physik. Chemie, LII, pag. 257-309 (1905).

(<sup>3</sup>) *Actions diastatiques reversibles*, Ann. Inst. Pasteur, vol. XX, pag. 901 (1906).

(<sup>4</sup>) Annali di Botanica, vol. III, pag. 121 (1905).



a 500 cc. con acqua, e in 10 o 20 cc. della soluzione diluita così ottenuta determino lo zucchero riduttore secondo Allihn.

Nella soluzione al 40 % di invertosio lasciata a sè, a freddo o a caldo, neutra od acida, si ha sempre una lenta reversione, più rapida se contiene alcali libero. Alcuni esempi:

Temperatura della stanza:

| I (neutro per il metilarancio) |                    |            | II (neutro) |                    |            |
|--------------------------------|--------------------|------------|-------------|--------------------|------------|
| Data                           | Glucosio in 10 cc. | Reversione | Data        | Glucosio in 10 cc. | Reversione |
| 15. VI. 06                     | 3760 mg.           | —          | 4. VII. 06  | 3860 mg.           | —          |
| 19. VI. "                      | 3720 "             | 1.06 %     | 10. VII. "  | 3760 "             | 2.59 %     |
| 25. VI. "                      | 3420 "             | 9.04 "     | 19. VII. "  | 3340 "             | 10.87 "    |

| III (acidità 0,1 decinorm.) |                    |            | IV (alcalinità 0,1 decinorm.) |                    |            |
|-----------------------------|--------------------|------------|-------------------------------|--------------------|------------|
| Data                        | Glucosio in 10 cc. | Reversione | Data                          | Glucosio in 10 cc. | Reversione |
| 4. VI. 06                   | 3820               | —          | 8. VI. 06                     | 3780               | —          |
| 10. VI. "                   | 3740               | 2.09 %     | 16. VI. "                     | 3640               | 3.7 %      |
| 22. VI. "                   | 3500               | 8.37 "     | 26. VI. "                     | 3200               | 15.3 "     |

Tali soluzioni addizionate di toluolo stavano in termostato a 25°.

L'enzima non fa che *accelerare* questo processo di reversione.

La revertasi si trova in abbondanza nei micelii dei detti funghi e viene *emessa* nel liquido culturale, sia per *secrezione*, come ho potuto mostrare per il *Mucor Mucedo* <sup>(1)</sup>, sia per *diffusione* da le cellule morte o guaste.

Questi fatti furono posti in luce da le seguenti esperienze:

In quattro scatole Koch, contenenti ognuna 200 cc. della consueta soluzione nutritizia al saccarosio <sup>(2)</sup>, furono fatti sviluppare contemporaneamente, nel termostato a 25°, *Mucor Mucedo*, *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*. Dopo 10 giorni (15-25. VI. 1906) i micelii furono ridotti in poltiglia secondo la nostra metodica <sup>(3)</sup> e portati tutti a 100 cc. Le misure dell'attività reversiva furono fatte come sopra è detto; la misura dell'invertasi nel modo solito <sup>(4)</sup>; tutte si riferiscono dunque a 10 cc. di poltiglia + 10 cc. di soluzione zuccherina. Per controllare la presenza dell'enzima furono posti 10 cc. della soluzione d'invertosio, contenente 3760 mg. di hexosio, con 0,3 cc. di acido acetico decinormale e 9.7 cc. di acqua a 56° dopo un'ora, si trovarono 3898 mg. di hexosio, ossia, lungi da l'aver reversione, si aveva avuta l'ulteriore inversione di 138 mg.  $\times 0.95 = 131.2$  mg. di saccarosio.

<sup>(1)</sup> *Secrezione reversibile dell'invertasi*, Annali di Botanica, vol. V, pag. 413 (1907).

<sup>(2)</sup> Annali di Botanica, vol. III, pag. 120 (1905).

<sup>(3)</sup> Jahrbücher f. wiss. Bot. XL, pag. 307 (1904); Annali di Botanica, III, pag. 123 (1905).

<sup>(4)</sup> Annali di Botanica, III, pag. 121 (1905).

Nelle seguenti tabelle i dati di zucchero sono tutti in mg. e si riferiscono ai 20 cc. di miscuglio di prova. I dati di acidità sono in cc. di soda decinormale e riferiscono a 10 cc. del liquido enzimatico; con acidità *totale* è intesa l'acidità rispetto al tornasole, *forte* rispetto al metilarancio, *debole* rispetto alla fenolftaleina.

TABELLA I.

| Fungo                  | Peso fresco<br>del micelio | Acidità totale | PROVA DI REVERSIONE |        |               | PROVA D'INVERSIONE |        |              |
|------------------------|----------------------------|----------------|---------------------|--------|---------------|--------------------|--------|--------------|
|                        |                            |                | Zucchero riduttore  |        |               | Saccarosio         |        |              |
|                        |                            |                | iniziale            | finale | revertito     | iniziale           | finale | invertito    |
| <i>Mucor Mucedo</i> .  | 9,814 gr.                  | 0,3            | 3760                | 3343   | 413 = 10,98%  | 4000               | 3530   | 470 = 11,75% |
| <i>Penic glaucum</i> . | 5,849 "                    | 0,4            | "                   | 3040   | 720 = 19,14 " | "                  | 3890   | 110 = 2,75 " |
| <i>Asperg. niger</i> . | 10,23 "                    | 0,6            | "                   | 3112   | 588 = 15,64 " | "                  | 2742   | 258 = 6,45 " |
| <i>Botrytis cin.</i> . | 9,64 "                     | 0,5            | "                   | 2960   | 800 = 21,27 " | "                  | 3891   | 109 = 2,73 " |

Vediamo da questa tabella che fra i diversi organismi esistono notevoli differenze rispetto alla misura della attività reversiva ed inversiva dei loro succhi cellulari e ad ogni modo *non c'è rapporto costante fra le due attività opposte*.

Per comprendere però come mai in eguali condizioni di vita il micelio di *Mucor Mucedo* contenesse meno revertasi e più invertasi degli altri, dobbiamo considerare che nel liquido culturale del *Mucor* si trovava ancora una forte quantità di saccarosio e zucchero totale; in 10 cc. dei liquidi culturali il 25 maggio 1906 si aveva:

TABELLA II.

| Fungo                       | Acidità |        | Zucchero |           | Saccarosio |
|-----------------------------|---------|--------|----------|-----------|------------|
|                             | forte   | debole | totale   | riduttore |            |
| <i>Mucor Mucedo</i> . . .   | 1,4     | 5,8    | 1491     | 387,5     | 1047       |
| <i>Penic. glaucum</i> . . . | 2,5     | 7,7    | 981      | 485       | 471        |
| <i>Asperg. niger</i> . . .  | 2,7     | 7,9    | 684,2    | 579,5     | 975        |
| <i>Botr. cinerea</i> . . .  | 2,7     | 6,5    | 856,5    | 768,5     | 83,6       |

Anche con questi liquidi furono fatte subito determinazioni di attività reversiva ed inversiva, con i risultati portati dalla tabella III.

Non è possibile stabilire controlli *non-enzimatici* in tali prove fatte con liquidi culturali, poichè non è possibile stabilire una eguale concentrazione di saccarosio e zucchero e riduttore, nè un'acidità eguale a quella della prova, nè è possibile uccidere l'enzima col calore, perchè ciò determinerebbe anche idrolisi di saccarosio.

TABELLA III.

| Fungo                     | PROVA DI REVERSIONE |        |                | PROVA D'INVERSIONE |        |                |
|---------------------------|---------------------|--------|----------------|--------------------|--------|----------------|
|                           | Zucchero riduttore  |        |                | Saccarosio         |        |                |
|                           | iniziale            | finale | revertito      | iniziale           | finale | invertito      |
| <i>Mucor Mucedo</i> . .   | 4147,5              | 4126,5 | 21 = 0,506 %   | 5047               | 5171   | 876 = 17,36 %  |
| <i>Penic. glaucum</i> . . | 4245                | 4127   | 118 = 2,78 "   | 4471               | 4161   | 310 = 6,93 "   |
| <i>Asperg. niger</i> . .  | 4339,5              | 4208   | 131,5 = 3,02 " | 4057,5             | 3869,5 | 227,7 = 5,56 " |
| <i>Botr. cinerea</i> . .  | 4528,5              | 4203   | 325,5 = 7,19 " | 4083,6             | 3700,5 | 383 = 9,38 "   |

Esiste dunque una certa relazione fra ricchezza di saccarosio del substrato e secrezione di revertasi, come possiamo agevolmente vedere confrontando le tabelle I-III <sup>(1)</sup>. In generale però l'attività reversiva estracellulare era in queste culture assai minore che l'attività intracellulare; il viceversa si notava per l'invertasi. Ciò era dovuto all'età, come vedremo fra poco.

*La revertasi agisce anche in ambiente alcalino.*

Da le poltiglie di micellii avanzate a la prova precedente furono prelevati 50 cc. a cui con l'aggiunta di NaOH decinormale fu conferita un'alcalinità pari a l'acidità che esse prima avevano. Come controllo tenni a 56° per un'ora 10 cc. della soluzione-tipo di invertosio con 3760 mg. di hexosio + 0,3 cc. di NaOH decinormale e 97 cc. di acqua; alla fine della prova l'hexosio era sceso a 3702 mg.; reversione: 58 mg. cioè l'1,54 %.

Con le poltiglie furono subito fatte le seguenti misure:

TABELLA IV.

| Fungo                     | Alcali-<br>nità | PROVA DI REVERSIONE |        |                | PROVA D'INVERSIONE |        |           |
|---------------------------|-----------------|---------------------|--------|----------------|--------------------|--------|-----------|
|                           |                 | Zucchero riduttore  |        |                | Saccarosio         |        |           |
|                           |                 | iniziale            | finale | revertito      | iniziale           | finale | invertito |
| <i>Mucor Mucedo</i> . .   | 0,3             | 3760                | 3168   | 592 = 15,75 %  | 4000               | 3970   | 30        |
| <i>Penic. glaucum</i> . . | 0,4             | "                   | 3040   | 720 = 19,12 "  | "                  | 4000   | 0         |
| <i>Asperg. niger</i> . .  | 0,6             | "                   | 3102   | 658 = 17,50 "  | "                  | 3952   | 48        |
| <i>Botr. cinerea</i> . .  | 0,5             | "                   | 2720   | 1040 = 27,66 " | "                  | 3983   | 17        |

La revertasi intracellulare è dunque in generale più attiva in liquido alcalino (tab. IV) che in liquido acido (tab. I).

<sup>(1)</sup> Cfr. Annali di Botanica, V, pp. 366, 374, 383 (1906). Lo stesso fenomeno ho osservato in lieviti di vino (*Saccharomyces ellipsoideus*), vedi Staz. sperim. agrarie, vol. XXXIX, pag. 577 (1906).



Osserviamo che anche in liquido *alcalino* si può notare traccia di azione invertasica <sup>(1)</sup>.

Nei liquidi culturali dei detti funghi resi alcalini con l'aggiunta di egual volume di soda decinormale, fu misurata subito la sola attività reversiva (cfr. tab. II e III); i dati sono raccolti nella seguente tabella V:

TABELLA V.

| Fungo                       | Alcali-<br>nità | PROVA DI REVERSIONE |        |              |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|--------|--------------|
|                             |                 | Zucchero riduttore  |        |              |
|                             |                 | iniziale            | finale | revertito    |
| <i>Mucor Mucedo</i> . . .   | 4,2             | 3953                | 3526   | 427 = 10,8 % |
| <i>Penic. glaucum</i> . . . | 2,3             | 4002                | 3795   | 207 = 5,17 " |
| <i>Asperg. niger</i> . . .  | 3,5             | 4144                | 3894   | 250 = 6,03 " |
| <i>Botr. cinerea</i> . . .  | 2,1             | 4049                | 3843   | 206 = 5,07 " |

La attività reversiva dei liquidi esterni resi alcalini appare superiore di molto a quella sviluppata nel liquido acido, se si tien presente che il liquido enzimatico era stato diluito a metà con l'aggiunta di egual volume di soda decinormale.

#### *Influenza dell'età.*

Su l'intensità di reversione del succo cellulare e del liquido culturale dei microorganismi ha influenza l'*età* dell'organismo. Per studiare la questione fu adottata la metodica di cui già avevo fatto uso per studiare l'influenza dell'età su la quantità d'invertasi <sup>(2)</sup>.

*Mucor Mucedo* fu seminato in 4 scatole Koch contenenti 200 cc. della consueta soluzione nutritizia. Dopo 6 giorni di vita a 25° fu lavato e triturato nel modo solito il micelio di una prima cultura, dopo 10 giorni l'altro e così via, come indica la tabella VI. Anche i liquidi esterni furono via via esaminati (tab. VII ed VIII).

Per le poltiglie di micelio furono stabilite prove di controllo con la stessa acidità delle poltiglie, ma senza aggiunta di questa; tale reversione non enzimatica oscillò però fra 23 e 26 mg. di hexosio in un'ora a 56°, cioè una reversione affatto trascurabile di fronte a quella operata da le poltiglie.

<sup>(1)</sup> Cfr. Annali di Botanica, vol. V, pp. 380, 384, 388, 393, 397 (1906); Fermi e Montesano, Centr. f. Bateteriol, (II Abt.), I, pag. 542 (1895), hanno già osservato che l'invertasi di alcuni bacterii agisce anche in soluzione debolmente alcalina.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei (5), vol. XV, I sem., pag. 380 (1906); Annali di Botanica, vol. V, pag. 250-258 (1906).

TABELLA VI (*enzimi intracellulari*)

| Età      | Micelio fresco | Acidità totale | PROVA DI REVERSIONE |        |               | PROVA D'INVERSIONE |        |               |
|----------|----------------|----------------|---------------------|--------|---------------|--------------------|--------|---------------|
|          |                |                | Zucchero riduttore  |        |               | Saccarosio         |        |               |
|          |                |                | iniziale            | finale | revertito     | iniziale           | finale | invertito     |
| 6 giorni | 8,507 gr.      | 0,2            | 3920                | 3540   | 380 = 9,69%   | 4000               | 3218   | 787 = 19,67%  |
| 10 "     | 10,632 "       | 0,3            | 3940                | 3412   | 528 = 13,40 " | "                  | 3408   | 592 = 14,80 " |
| 15 "     | 11,445 "       | 0,3            | 3878                | 3448   | 430 = 11,09 " | "                  | 3519   | 481 = 12,02 " |
| 21 "     | 12,770 "       | 0,4            | 3920                | 3469   | 451 = 11,50 " | "                  | 3578   | 422 = 10,54 " |

TABELLA VII (*compos. d. liq. culturali*).

| Età      | Acidità totale | Zucchero |           | Saccarosio |
|----------|----------------|----------|-----------|------------|
|          |                | totale   | riduttore |            |
| 6 giorni | 5,4            | 1642     | 213       | 1357       |
| 10 "     | 5,6            | 1270     | 318       | 904,2      |
| 15 "     | 5,7            | 1008     | 322       | 651,1      |
| 21 "     | 6,2            | 840      | 402       | 416,1      |

TABELLA VIII (*enzimi estracellulari*).

| Età      | PROVA DI REVERSIONE |        |               | PROVA D'INVERSIONE |        |               |
|----------|---------------------|--------|---------------|--------------------|--------|---------------|
|          | Zucchero riduttore  |        |               | Saccarosio         |        |               |
|          | iniziale            | finale | revertito     | iniziale           | finale | invertito     |
| 6 giorni | 4133                | 4108   | 55 = 1,33 %   | 5357               | 5232   | 125 = 2,33 %  |
| 10 "     | 4258                | 3814   | 444 = 10,42 " | 4904,2             | 4368,2 | 536 = 10,92 " |
| 15 "     | 4200                | 3620   | 580 = 13,81 " | 4651,6             | 4285,6 | 366 = 7,87 "  |
| 21 "     | 4322                | 3329   | 993 = 22,97 " | 4416,1             | 4264,1 | 152 = 3,44 "  |

Vediamo da questa esperienza che le due attività antagoniste non variano consentaneamente, anzi nel micelio l'invertasi era massima il 6° giorno e poi andò progressivamente diminuendo, l'attività reversiva o brevemente la revertasi raggiunse il massimo il 10° giorno. Nel substrato l'attività inversiva aumenta lentamente fino al 10° giorno, mentre la revertasi, che il 6° giorno non era ancora uscita dal micelio, comparve poi e andò crescendo senza limiti. Su questo fatto ha evidentemente influenza l'aumento di concentrazione dello zucchero riduttore rispetto al saccarosio, ciò che determina



sempre il prevalere della revertasi su l'invertasi, come vedremo meglio in una prossima Nota.

Un'altra esperienza di questo genere fu fatta con *Penicillium glaucum*, coltivato a 25° in grandi ciotole contenenti 300 cc. della consueta soluzione nutritizia.

TABELLA IX (*enzimi intracellulari*).

| Età      | Micelio fresco | Acidità della poltiglia | PROVA DI REVERSIONE |        |                | PROVA D'INVERSIONE |        |                |
|----------|----------------|-------------------------|---------------------|--------|----------------|--------------------|--------|----------------|
|          |                |                         | Zucchero riduttore  |        |                | Saccarosio         |        |                |
|          |                |                         | iniziale            | finale | revertito      | iniziale           | finale | invertito      |
| 8 giorni | 5,672 gr.      | 0,3                     | 3860                | 3348   | 412 = 10,68%   | 4000               | 3676   | 324 = 7,77%    |
| 15 "     | 8,138 "        | 0,4                     | 3940                | 2920   | 1020 = 25,89 " | "                  | 2440   | 1560 = 37,41 " |
| 21 "     | 12,27 "        | 0,6                     | 3920                | 2933   | 987 = 25,18 "  | "                  | 3260   | 740 = 17,74 "  |
| 30 "     | 14,78 "        | 0,5                     | 3962                | 2902   | 1060 = 26,87 " | "                  | 3928   | 72 = 1,73 "    |

Nelle prove di controllo con la stessa acidità, ma senza enzima, si ebbe una reversione oscillante fra 22 e 28 mg. in un'ora a 56°.

TABELLA X (*compos. d. liq. culturali*).

| Età      | Acidità totale | Zucchero |           | Saccarosio |
|----------|----------------|----------|-----------|------------|
|          |                | totale   | riduttore |            |
| 8 giorni | 6,8            | 1820     | 640       | 1121       |
| 15 "     | 7,2            | 765,6    | 510       | 242,8      |
| 21 "     | 7,2            | 710      | 582       | 121,4      |
| 30 "     | 7,2            | 868      | 600       | 197,6      |

TABELLA XI (*enzimi estracellulari*).

| Età      | PROVA DI REVERSIONE |        |                 | PROVA D'INVERSIONE |        |                 |
|----------|---------------------|--------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|
|          | Zucchero riduttore  |        |                 | Saccarosio         |        |                 |
|          | iniziale            | finale | revertito       | iniziale           | finale | invertito       |
| 8 giorni | 4500                | 5388   | (+ 888)         | 5121               | 3897   | 1224 = 29,90%   |
| 15 "     | 4450                | 4185   | 365 = 5,95%     | 4242,8             | 3592,6 | 650,2 = 15,32 " |
| 21 "     | 4502                | 3964   | 538 = 11,95 "   | 4121,4             | 3684   | 437,4 = 10,61 " |
| 30 "     | 4622                | 3675,6 | 946,6 = 20,48 " | 4197,6             | 3509   | 688,6 = 16,41 " |

Il portamento del *Penicillium* è analogo a quello del *Mucor Mucedo*, tranne per l'invertasi, che nel micelio raggiunge il massimo verso il 15° giorno,



mentre nel substrato l'8° giorno è già massimo. La revertasi raggiunge il massimo nel micelio il 15° giorno e non diminuisce più, nel substrato invece comincia ad essere misurabile fra l'8° ed il 15° giorno e dopo va aumentando progressivamente. I risultati appaiono più irregolari con *Penicillium glaucum* che con *Mucor* perchè nel suo micelio pluriseptato già l'8° giorno abbondano ife morte o morenti, che lasciano liberamente diffondere i loro contenuti (1).

Chiariremo il significato biologico dell'aumento continuo della revertasi con l'invecchiare di queste culture di funghi in una prossima Nota, in cui vedremo in quali condizioni lo zimogeno o l'invertasi stessa si trasformano in revertasi.

Appare ad ogni modo già indubbio, che l'invertasi e la revertasi di un dato succo cellulare o liquido culturale non variano in senso opposto e neppure nello stesso senso; ognuna delle due attività opposte obbedisce a leggi proprie e varia indipendentemente da l'altra.

(1) Jahrb. f. Wiss. Botanik, XL, pag. 307 (1904).

E. M.